PCT WELTORGANISATION FÜR GEISTIGES EIGENTUM
Internationales Büro

INTERNATIONALE ANMELDUNG VERÖFFENTLICHT NACH DEM VERTRAG ÜBER DIE INTERNATIONALE ZUSAMMENARBEIT AUF DEM GEBIET DES PATENTWESENS (PCT)

(51) Internationale Patentklassifikation 6 : C08F 4/00, 2/22

A1

(11) Internationale Veröffentlichungsnummer: **WO 99/00426**

(43) Internationales Veröffentlichungsdatum: 7. Januar 1999 (07.01.99)

(21) Internationales Aktenzeichen: PCT/EP98/03697

(22) Internationales Anmeldedatum: 18. Juni 1998 (18.06.98)

(30) Prioritätsdaten:

197 27 505.2	27. Juni 1997 (27.06.97)	DE
197 35 225.1	15. August 1997 (15.08.97)	DE

(71) Anmelder *(für alle Bestimmungsstaaten ausser US)*: BASF AKTIENGESELLSCHAFT [DE/DE]; D–67056 Ludwigshafen (DE).

(72) Erfinder; und

(75) Erfinder/Anmelder *(nur für US)*: MORRISON, Bradley, Ronald [AU/DE]; Neckarpromenade 36, D–68167 Mannheim (DE). MATHAUER, Klemens [DE/DE]; Hornstrasse 10, D–67061 Ludwigshafen (DE). FISCHER, Michael [DE/DE]; Pater–Baroffio–Weg 29, D–67071 Ludwigshafen (DE). DURANT, Yvon [FR/DE]; Daimler Strasse 23, D–69214 Eppelheim (DE).

(74) Gemeinsamer Vertreter: BASF AKTIENGESELLSCHAFT; D–67056 Ludwigshafen (DE).

(81) Bestimmungsstaaten: KR, MX, US, europäisches Patent (AT, BE, CH, CY, DE, DK, ES, FI, FR, GB, GR, IE, IT, LU, MC, NL, PT, SE).

Veröffentlicht
Mit internationalem Recherchenbericht.
Vor Ablauf der für Änderungen der Ansprüche zugelassenen Frist; Veröffentlichung wird wiederholt falls Änderungen eintreffen.

(54) Title: METHOD FOR AQUEOUS EMULSION POLYMERIZATION INITIATED BY FREE–RADICALS, FOR PRODUCING AN AQUEOUS POLYMER DISPERSION

(54) Bezeichnung: VERFAHREN DER RADIKALISCH INITIIERTEN WÄSSRIGEN EMULSIONSPOLYMERISATION ZUR HERSTELLUNG EINER WÄSSRIGEN POLYMERISATDISPERSION

(57) Abstract

The invention relates to a method for aqueous emulsion polymerization initiated by free–radicals. The method is characterized in that polymerization takes place in the presence of a stable N–oxyl radical, and the diameter of the monomer droplets dispersed in the aqueous medium is ≤ 500 nm.

(57) Zusammenfassung

Ein Verfahren der radikalisch initiierten wäßrigen Emulsionspolymerisation, bei dem im Beisein eines stabilen N–Oxyl–Radikals polymerisiert wird und der Durchmesser der im wäßrigen Medium dispers verteilten Monomerentröpfchen ≤ 500 nm beträgt.

LEDIGLICH ZUR INFORMATION

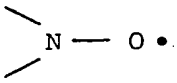
Codes zur Identifizierung von PCT-Vertragsstaaten auf den Kopfbögen der Schriften, die internationale Anmeldungen gemäss dem PCT veröffentlichen.

AL	Albanien	**ES**	Spanien	**LS**	Lesotho	**SI**	Slowenien
AM	Armenien	**FI**	Finnland	**LT**	Litauen	**SK**	Slowakei
AT	Österreich	**FR**	Frankreich	**LU**	Luxemburg	**SN**	Senegal
AU	Australien	**GA**	Gabun	**LV**	Lettland	**SZ**	Swasiland
AZ	Aserbaidschan	**GB**	Vereinigtes Königreich	**MC**	Monaco	**TD**	Tschad
BA	Bosnien-Herzegowina	**GE**	Georgien	**MD**	Republik Moldau	**TG**	Togo
BB	Barbados	**GH**	Ghana	**MG**	Madagaskar	**TJ**	Tadschikistan
BE	Belgien	**GN**	Guinea	**MK**	Die ehemalige jugoslawische Republik Mazedonien	**TM**	Turkmenistan
BF	Burkina Faso	**GR**	Griechenland			**TR**	Türkei
BG	Bulgarien	**HU**	Ungarn	**ML**	Mali	**TT**	Trinidad und Tobago
BJ	Benin	**IE**	Irland	**MN**	Mongolei	**UA**	Ukraine
BR	Brasilien	**IL**	Israel	**MR**	Mauretanien	**UG**	Uganda
BY	Belarus	**IS**	Island	**MW**	Malawi	**US**	Vereinigte Staaten von Amerika
CA	Kanada	**IT**	Italien	**MX**	Mexiko		
CF	Zentralafrikanische Republik	**JP**	Japan	**NE**	Niger	**UZ**	Usbekistan
CG	Kongo	**KE**	Kenia	**NL**	Niederlande	**VN**	Vietnam
CH	Schweiz	**KG**	Kirgisistan	**NO**	Norwegen	**YU**	Jugoslawien
CI	Côte d'Ivoire	**KP**	Demokratische Volksrepublik Korea	**NZ**	Neuseeland	**ZW**	Zimbabwe
CM	Kamerun			**PL**	Polen		
CN	China	**KR**	Republik Korea	**PT**	Portugal		
CU	Kuba	**KZ**	Kasachstan	**RO**	Rumänien		
CZ	Tschechische Republik	**LC**	St. Lucia	**RU**	Russische Föderation		
DE	Deutschland	**LI**	Liechtenstein	**SD**	Sudan		
DK	Dänemark	**LK**	Sri Lanka	**SE**	Schweden		
EE	Estland	**LR**	Liberia	**SG**	Singapur		

Verfahren der radikalisch initiierten wäßrigen Emulsionspolymerisation zur Herstellung einer wäßrigen Polymerisatdispersion

Beschreibung

Vorliegende Erfindung betrifft ein Verfahren der radikalisch initiierten wäßrigen Emulsionspolymerisation zur Herstellung einer wäßrigen Polymerisatdispersion, bei dem man wenigstens eine ethylenisch ungesättigte Gruppe aufweisende Verbindungen (Monomere) mittels Dispergiermittel in wäßrigem Medium emulgiert und mittels eines radikalischen Polymerisationsinitiators im Beisein eines N-Oxyl-Radikals (eine Verbindung, die wenigstens eine



Gruppe aufweist) das sich von einem sekundären Amin ableitet, welches keine Wasserstoffatome an den α-C-Atomen trägt (d.h., die N-Oxyl-Gruppen leiten sich von entsprechenden sekundären Aminogruppen ab), unter Ausbildung einer wäßrigen Polymerisatdispersion polymerisiert. In dieser Schrift sollen vorgenannte N-Oxyl-Radikale als stabile N-Oxyl-Radikale bezeichnet werden.

Wäßrige Polymerisatdispersionen sind fluide Systeme, die als disperse Phase in wäßrigem Dispergiermedium Polymerisatteilchen in stabiler (Lagerstabilität in der Regel ≥ 24 h, normalerweise ≥ 2-3 Tage, meist ≥ 1 Woche) disperser Verteilung befindlich enthalten. Der zahlenmittlere Durchmesser der Polymerisatteilchen beträgt in der Regel 0,01 bis 1 µm.

Ebenso wie Polymerisatlösungen beim Verdampfen des Lösungsmittels, weisen wäßrige Polymerisatdispersionen beim Verdampfen des wäßrigen Dispergiermediums die Eigenschaft auf, Polymerisatfilme zu bilden, weshalb wäßrige Polymerisatdispersionen in vielfacher Weise unmittelbar als Bindemittel, z.B. für Anstrichfarben oder Massen zum Beschichten von Leder, Anwendung finden.

Häufig wird das dispers verteilte Polymerisat aber auch durch Koagulation abgetrennt und als Bestandteil in Polymer Blends zur Modifizierung der mechanischen Eigenschaften verwendet. Dazu wird das aus der wäßrigen Polymerisatdispersion abgetrennte Polymerisat beispielsweise mit anderen Thermoplasten und gegebenenfalls den üblichen Zuschlagstoffen wie Farbmittel, Pigmente, Gleitmittel, Stabilisatoren oder Füllstoffe, extrudiert.

Die Herstellung wäßriger Polymerisatdispersionen erfolgt meist durch radikalisch initiierte wäßrige Emulsionspolymerisation von wenigstens eine ethylenisch ungesättigte Gruppe aufweisenden Verbindungen bei unterhalb 100°C liegenden Temperaturen. Dabei werden die zu polymerisierenden Monomeren, die überwiegend nur wenig wasserlöslich sind, ohne größeren Aufwand, z.B. durch übliches Rühren, unter Zusatz von Dispergiermittel im wäßrigen Medium emulgiert und durch die Einwirkung radikalischer Polymerisationsinitiatoren polymerisiert.

Bei den radikalischen Polymerisationsinitiatoren handelt es sich üblicherweise um in Wasser lösliche Peroxide, Hydroperoxide und/oder Azoverbindungen, die, oberhalb einer bestimmten Temperatur, die in der Regel $\leq$ 100°C beträgt, in reaktive Radikale zerfallen, die die Polymerisation auslösen.

Der Begriff Emulsion drückt aus, daß die Monomeren und das Wasser als ein System von zwei nur wenig ineinander löslichen Flüssigkeiten vorliegt, in dem die Flüssigkeiten in mehr oder weniger feiner Verteilung vorliegen. Die Kennzeichnung wäßrige Emulsion drückt aus, daß die wäßrige Phase die kontinuierliche Phase bildet. Zur Herstellung einer wäßrigen Monomerenemulsion bedarf es normalerweise des Zusatzes von Dispergiermitteln (z.B. Ullmanns Encyklopädie der technischen Chemie, Bd. 10, 4. Auflage, Verlag Chemie, Weinheim (1975), S. 449), die die unmittelbare Vereinigung von zwei zufällig zusammenstoßenden Monomerentröpfchen in der wäßrigen Emulsion unterbinden und die Stabilität der resultierenden wäßrigen Polymerisatdispersion gewährleisten.

Infolge des geringen Verteilungsaufwandes besteht die bei der radikalischen wäßrigen Emulsionspolymerisation eingesetzte wäßrige Monomerenemulsion üblicherweise hauptsächlich aus Monomerentröpfchen eines Durchmessers > 1 µm.

Wie alle radikalisch initiierten Polymerisationen von wenigstens eine ethylenisch ungesättigte Gruppe aufweisenden Verbindungen weist auch das Verfahren der radikalisch initiierten wäßrigen Emulsionspolymerisation den Nachteil auf, daß das Molekulargewicht der Polymerketten mit dem Polymerisationsumsatz normalerweise nicht zunimmt und daß die Polymerketten des resultierenden Polymerisats in der Regel kein einheitliches Molekulargewicht aufweisen. D.h., das erhältliche Polymerisat ist bezüglich der Eigenschaft Molekulargewicht in der Regel nicht monodispers, sondern weist üblicherweise einen diesbezüglichen Polydispersitätsindex PDI von $\geq$ 2 auf (PDI = $\overline{M}_w/\overline{M}_n$, mit $\overline{M}_w$ = gewichtsmittleres Molekulargewicht und $\overline{M}_n$ = zahlenmittleres Molekulargewicht), was insbesondere auf Abbruchreaktionen infolge irre-

versibler Kombination wachsender freier radikalischer Polymerisatkettenenden zurückgeführt wird.

Ein weiterer Nachteil der radikalisch initiierten wäßrigen Emulsionspolymerisation besteht darin, daß ein während der Polymerisation durchgeführter Wechsel der zu polymerisierenden Monomeren in der Regel nicht zu segmentierten Copolymerisaten (Blockpolymerisaten) sondern im Normalfall allenfalls zu dispergierten Kern-Schale-Polymerteilchen führt, deren Kern aus der einen und deren Schale aus der anderen Monomerensorte aufgebaut ist, wobei Kern und Schale im wesentlichen nicht chemisch sondern lediglich physikalisch aneinander gebunden sind.

Aus TRIP Vol. 4, No. 6, June 1996, S. 183 ff, US-A 5,322,912, WO 96/24620, US-A-4,581,429, US-A 5,412,047, EP-A 135 280 sowie aus der älteren Anmeldung DE-A 19602539 ist bekannt, daß die Durchführung von radikalisch initiierten Polymerisationen bei oberhalb 100°C liegenden Temperaturen im Beisein eines stabilen (im wesentlichen nicht initiierend wirkenden) N-Oxyl-Radikals eine gewisse Kontrolle der radikalisch initiierten Polymerisation ermöglicht.

Der zugrunde liegende Wirkmechanismus liegt vermutlich darin begründet, daß die stabilen N-Oxyl-Radikale reaktive radikalische Enden einer wachsenden Polymerisatkette bei erhöhten Temperaturen nicht irreversibel terminieren, sondern lediglich vorübergehend blockieren. Daraus resultiert eine Verringerung der stationären Konzentration wachsender freier radikalischer Polymerisatkettenenden, was die Möglichkeit für einen irreversiblen Abbruch des Kettenwachstums durch Kombination zweier wachsender Polymerisatkettenenden verringert. Dies führt im Mittel zu mit dem Polymerisationsumsatz (im Idealfall linear) wachsenden Polymerisatketten. Letztes bedingt ein mit dem Polymerisationsumsatz (im Idealfall linear) wachsendes mittleres Molekulargewicht des gebildeten Polymerisats mit einem bei 1 liegenden Polydispersitätsindex.

Gemäß US-A 5,322,912, Spalte 10, Zeile 65 ff kommt als Reaktionsmedium für eine solche kontrollierte radikalisch initiierte Polymerisation auch eine Emulsion in Betracht. Weitergehende Angaben zur Durchführung einer solchen radikalisch initiierten Emulsionspolymerisation macht die US-A 5,322,912 nicht. Das gleiche gilt für die DE-A 19602539. Die US-A 5,412,047 empfiehlt in Spalte 18, Zeilen 54 ff für den Fall, daß die radikalisch initiierte Polymerisation in einem mehrphasigen System erfolgt, wie es bei der radikalisch initiierten wäßrigen Emulsionspolymerisation der Fall ist, lediglich, stabile N-Oxyl-Radikale zu

verwenden, die in Wasser eine besonders geringe Löslichkeit aufweisen.

Die Verfügbarkeit einer in einfacher Weise durchzuführenden kontrollierten radikalisch initiierten wäßrigen Emulsionspolymerisation zur Herstellung einer wäßrigen Polymerisatdispersion wäre insofern von Vorteil, als sie eine kontrollierte Einstellung des Molekulargewichts des resultierenden, in disperser Verteilung befindlichen, Polymerisats ermöglichen würde. Selbiges bestimmt z.B. Kohäsion und Adhäsion des resultierenden Films der wäßrigen Polymerisatdispersion. Mit zunehmendem Molekulargewicht wächst in der Regel die Kohäsion, ein abnehmendes Molekulargewicht fördert in der Regel die Oberflächenklebrigkeit des Films. Ferner eröffnet sie den unmittelbaren Zugang zu wäßrigen Dispersionen von maßgeschneiderten Blockcopolymerisaten, da die freien radikalischen Polymerisatkettenenden nicht durch Kombination zerstört, sondern lediglich reversibel blockiert werden. D.h., nach Verbrauch einer ersten Monomerensorte kann die Polymerisation bei Zusatz weiterer Monomerensorten fortgesetzt werden.

In Macromolecules 1997, 30, S. 324-326 wird empfohlen, zur Herstellung einer wäßrigen Polymerisatdispersion durch kontrollierte initiierte wäßrige Emulsionspolymerisation letztere so zu realisieren, daß man eine vorgebildete wäßrige Polymerisatdispersion (einen sogenannten Saat-Latex) in ein Polymerisationsgefäß vorlegt und der Vorlage die zu polymerisierenden Monomeren sowie eine hydrophobe Verbindung, die unter der Einwirkung von Wärme in ein stabiles N-Oxyl-Radikal und in einen die Polymerisation initiierenden radikalischen Partner zerfällt, zufügt. Dann überläßt man das Reaktionsgemisch bei Raumtemperatur sich selbst, um sowohl den zu polymerisierenden Monomeren als auch der hydrophoben Verbindung die Diffusion in die Saat-Polymerisatteilchen zu ermöglichen (Quellung). Nach erfolgter Quellung wird durch Temperaturerhöhung (> 100°C) die Polymerisation unter überatmosphärischem Druck durchgeführt. Nachteilig an dieser Verfahrensweise ist, daß sie die Vorabherstellung der vergleichsweise komplizierten hydrophoben Verbindung sowie des äußerst langsamen Quellungsprozesses bedarf. Ferner bedarf es unabdingbar der Vorabherstellung eines Saat-Latex.

Aufgabe der vorliegenden Erfindung war daher, eine vorteilhafter durchzuführende Verfahrensweise einer kontrollierten radikalisch initiierten wäßrigen Emulsionspolymerisation zur Herstellung wäßriger Polymerisatdispersionen zur Verfügung zu stellen.

Demgemäß wurde ein Verfahren der radikalisch initiierten wäßrigen Emulsionspolymerisation zur Herstellung einer wäßrigen Polymerisatdispersion gefunden, bei dem man wenigstens eine ethylenisch ungesättigte Gruppe aufweisende Verbindungen mittels Dispergiermittel in wäßrigem Medium emulgiert und im Beisein eines stabilen N-Oxyl-Radikals radikalisch polymerisiert, das dadurch gekennzeichnet ist, daß man aus einem Gemisch, umfassend

a) die wenigstens eine ethylenisch ungesättigte Gruppe aufweisenden Verbindungen, wenigstens einen radikalischen Polymerisationsinitiator und wenigstens ein stabiles N-Oxyl-Radikal,

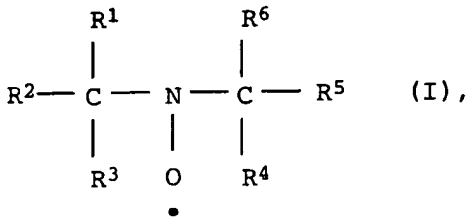
oder

b) die wenigstens eine ethylenisch ungesättigte Gruppe aufweisenden Verbindungen und wenigstens eine Verbindungen, die unter der Einwirkung von Wärme in ein stabiles N-Oxyl-Radikal und in einen die Polymerisation initiierenden radikalischen Partner zerfällt,

eine wäßrige Emulsion erzeugt, deren disperse Phase hauptsächlich aus Tröpfchen eines Durchmessers ≤ 500 nm besteht, und die wäßrige Emulsion durch Temperaturerhöhung polymerisiert.

Als erfindungsgemäß geeignete stabile N-Oxyl-Radikale kommen alle diejenigen in Betracht, die in der EP-A 135 280, der älteren Anmeldung DE-A 19651307, der US-A 5,322,912, der US-A 4,581,429, der WO 96/24620, der US-A 5,412,047 sowie der älteren Anmeldung DE-A 19602539 genannt sind.

Solche geeigneten, sich von einem sekundären Amin ableitenden, stabile N-Oxyl-Radikale sind z.B. jene der allgemeinen Formel I



(I),

mit

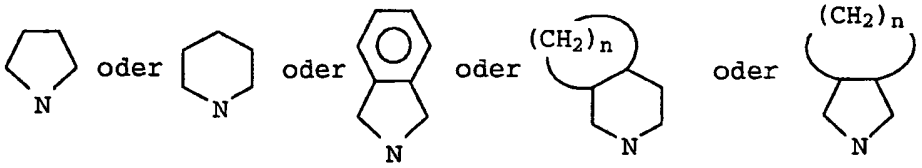
R^1, R^2, R^5 und R^6 = dieselben oder verschiedene gerad- oder verzweigtkettige, gegebenenfalls substituierte Alkylgruppen und

R^3 und R^4 = dieselben oder verschiedene gerad- oder verzweigtkettige, gegebenenfalls substituierte Alkylgruppen oder

R^3CNCR^4 = eine, gegebenenfalls substituierte, zyklische Struktur.

Als Verbindungen I kommen insbesondere jene in Betracht, die in der EP-A 135 280, der älteren Anmeldung DE-A 19651307, der US-A 5,322,912, der US-A 5,412,047, der US-A 4,581,429, der DE-A 16 18 141, CN-A 1052847, US-A 4,670,131, US-A 5,322,960 sowie der älteren Anmeldung DE-A 19602539 genannt sind.

Beispiele dafür sind jene stabilen N-Oxyl-Radikale der allgemeinen Formel I, bei welchen R^1, R^2, R^5 und R^6 für (gleiche oder verschiedene) Methyl-, Ethyl-, n-Propyl-,iso-Propyl-, n-Butyl-, iso-Butyl-, tert.-Butyl-, lineares oder verzweigtes Pentyl-, Phenyl- oder substituierte Gruppen hiervon und R^3 und R^4 für (gleiche oder verschiedene) Methyl-, Ethyl-, n-Propyl-, iso-Propyl-, n-Butyl-, iso-Butyl-, tert.-Butyl-, lineares oder verzweigtes Pentyl-, substituierte Gruppen hiervon oder gemeinsam mit CNC die zyklische Struktur

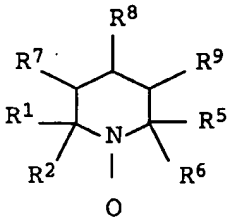


mit n gleich einer ganzen Zahl von 1 bis 10 (häufig 1 bis 6), einschließlich substituierter derartiger zyklischer Strukturen, stehen. Als beispielhafte Vertreter seien 2,2,6,6-Tetramethyl-1-oxyl-piperidin, 2,2,5,5-Tetramethyl-1-oxyl-pyrrolidin und 4-Oxo-2,2,6,6-tetramethyl-1-oxyl-piperidin genannt.

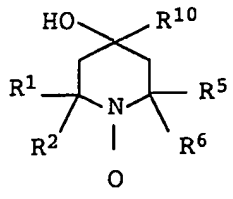
Die stabilen N-Oxyl-Radikale lassen sich aus den entsprechenden sekundären Aminen durch Oxidation, z.B. mit Wasserstoffperoxid, herstellen. In der Regel sind sie als Reinsubstanz darstellbar.

Erfindungsgemäß geeignete stabile N-Oxyl-Radikale sind z.B. solche, deren molale Löslichkeit in Wasser bei 25°C und 1 bar $\leq 10^{-1}$ mol/kg beträgt. D.h., vorgenannte molare Löslichkeit kann auch $\leq 10^{-3}$ mol/kg oder $\leq 10^{-4}$ mol/kg bzw. $\leq 10^{-5}$ mol/kg oder $\leq 10^{-6}$ mol/kg betragen.

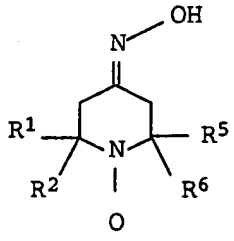
Zu den erfindungsgemäß geeigneten stabilen N-Oxyl-Radikalen zählen insbesondere carboxylierte, phosphonierte, sulfonierte und/oder hydroxylierte piperidin- oder pyrrolidin-N-Oxyle und Di-N-Oxyle der nachstehenden allgemeinen Formeln II bis IX:



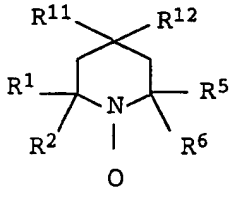
(II),



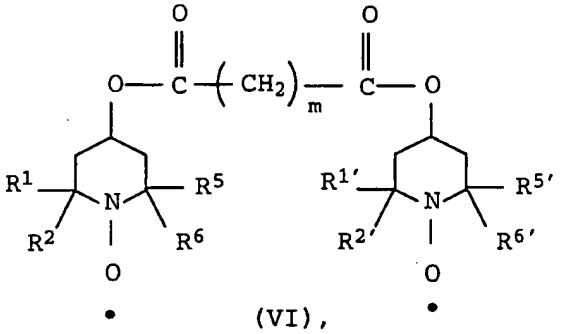
(III),



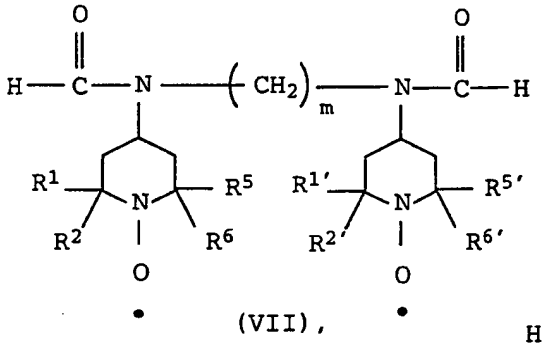
(IV),



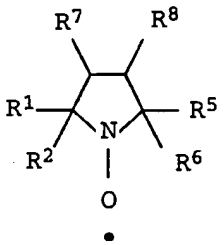
(V),



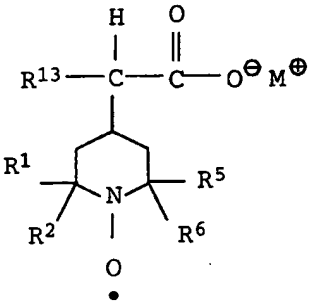
(VI),



(VII),



(VIII),

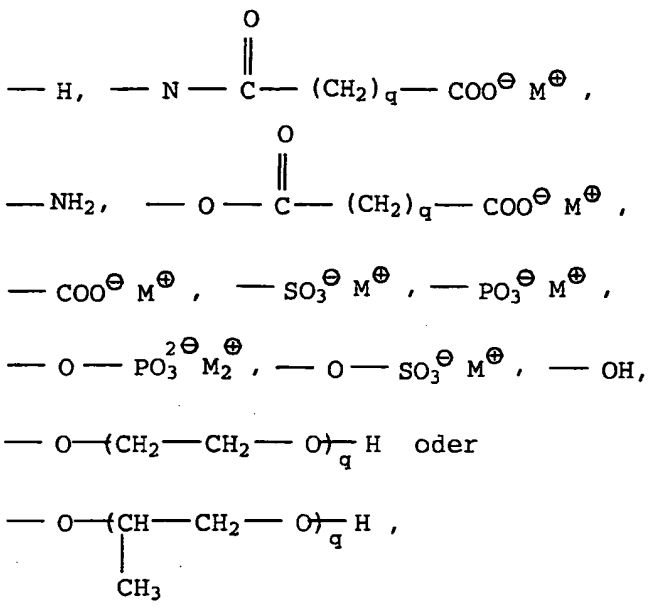


(IX),

mit

m = 2 bis 10,

R^7, R^8, R^9 = unabhängig voneinander

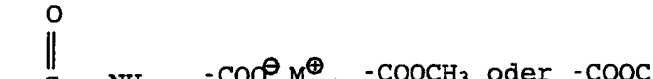


mit der Maßgabe, daß wenigstens einer der vorhandenen Substituenten R^7, R^8 oder R^9 von Wasserstoff verschieden und $M^{\oplus}$ ein Wasserstoff- oder ein Alkalimetallion (insbesondere $K^{\oplus}$ oder $Na^{\oplus}$) ist,

q = eine ganze Zahl von 1 bis 10,

$R^{1'}, R^{2'}, R^{5'}, R^{6'}$ = unabhängig voneinander und unabhängig von R^1, R^2, R^5, R^6 dieselben Gruppen wie R^1,

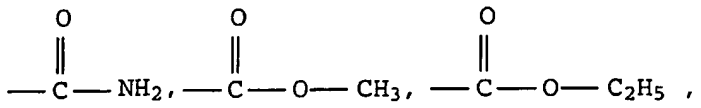
R^{10} = C_1- bis C_4-Alkyl, $-CH=CH_2$, $-C\equiv CH$, $-CN$,



$-COO^{\ominus}M^{\oplus}$, $-COOCH_3$ oder $-COOC_2H_5$,

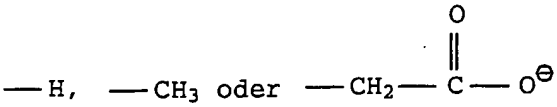
R^{11} = ein organischer Rest, der wenigstens eine primäre, sekundäre (z.B. $-NHR^1$) oder tertiäre Aminogruppe (z.B. $-NR^1R^2$) oder wenigstens eine Ammoniumgruppe $-N^{\oplus}R^{14}R^{15}R^{16}X^{\ominus}$ aufweist, mit $X^{\ominus} = F^{\ominus}$, $Cl^{\ominus}$, $Br^{\ominus}$, $HSO_4^{\ominus}$, $SO_4^{2\ominus}$, $H_2PO_4^{\ominus}$, $HPO_4^{2\ominus}$ oder $PO_4^{3\ominus}$ und R^{14}, R^{15}, R^{16} voneinander unabhängige organische Reste (z.B. unabhängig voneinander und unabhängig von R^1 dieselben Gruppen wie R^1),

R^{12} = unabhängig von R^{11} dieselben Gruppen wie R^{11} oder $-H$, $-OH$, C_1- bis C_4-Alkyl, $-COO^{\ominus}M^{\oplus}$, $-C\equiv CH$,



hydroxysubstituiertes C_1- bis C_4-Alkyl (z.B. hydroxyethyl oder hydroxypropyl) oder

R^{11}, R^{12} = gemeinsam den Sauerstoff einer Carboxylgruppe und

R^{13} = 

Vorzugsweise ist $R^1 = R^2 = R^5 = R^6 = R^{1'} = R^{2'} = R^{5'} = R^{6'} = -CH_3$.

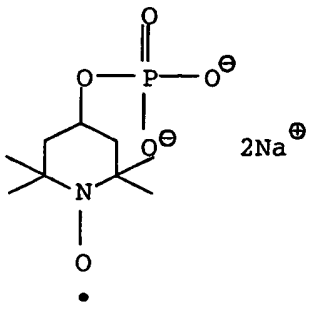
Wenn das stabile N-Oxyl-Radikal als funktionelle Gruppen eine saure oder basische Gruppe aufweist, läßt sich die Löslichkeit des N-Oxyl-Radikals im wäßrigen Polymerisationsmedium durch Variation des pH-Wertes desselben einstellen.

Als beispielhafte Vertreter erfindungsgemäß geeigneter stabiler N-Oxyl-Radikale seien
4-Hydroxy-2,2,6,6-tetramethyl-1-oxyl-piperidin,
4-Hydroxy-2,6-diphenyl-2,6-dimethyl-1-oxyl-piperidin,
4-Carboxy-2,2,6,6-tetramethyl-1-oxyl-piperidin,
4-Carboxy-2,6-diphenyl-2,6-dimethyl-1-oxyl-piperidin,
3-Carboxy-2,2,5,5-tetramethyl-1-oxyl-pyrrolidin,
3-Carboxy-2,5-diphenyl-2,5-dimethyl-1-oxyl-pyrrolidin und das Natrium- oder Kaliumsalz des Schwefelsäurehalbesters des 4-Hydroxy-2,2,6,6-tetramethyl-1-oxyl-piperidin genannt.

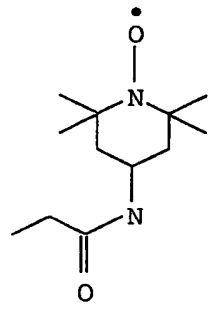
Die Herstellung von 3-Carboxy-2,2,5,5-tetramethyl-1-oxyl-pyrrolidin findet sich z.B. in Romanelli, M.; Ottaviani, M.F.; Martini, G.; Kevan, L., JPCH J: Phys. Chem., EN, 93, 1, 1989, S. 317 - 322.

Die Verbindungen (VI) und (VII) können gemäß US-A 4665185 (z.B. Bsp. 7) sowie DE-A 19510184 erhalten werden.

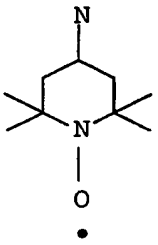
Weitere geeignete beispielhafte Vertreter sind:



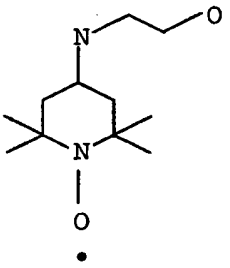
Sunamoto, Junzo; Akiyoshi, Kuzunari, Kihara, Tetsuji; Endo, Masayuki, BCS JA 8, Bull, Chem. Soc. Jpn., EN, 65, 4, 1992, S. 1041 - 1046;



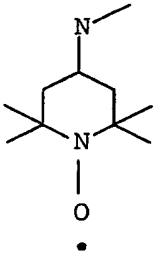
Beilstein Registry Number 6926369 ($C_{11}H_{22}N_3O_2$);



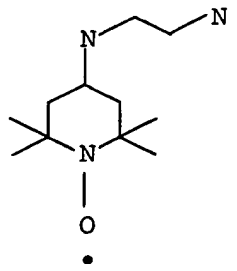
Beilstein Registry Number 6498805 (4-Amino-2,2,6,6-tetramethyl-1-oxyl-piperidin);



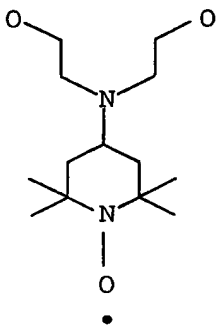
Beilstein Registry Number 6800244 ($C_{11}H_{23}N_2O_2$);



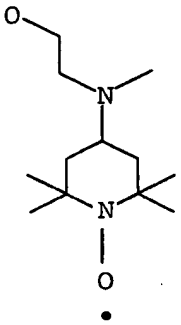
Beilstein Registry Number 5730772 (N-Methyl-4-amino-2,2,6,6-tetra-methyl-1-oxyl-piperidin;



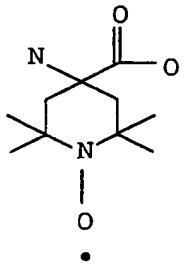
Beilstein Registry Number 5507538 (2,2,6,6-Tetramethyl-4-(2-amino-ethylamino)-1-oxyl-piperidin);



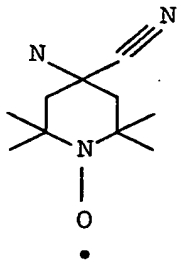
Beilstein Registry Number 4417950 (4<Bis(2-hydroxyethyl)>-amino-2,2,6,6-tetramethyl-1-oxyl-piperidin);



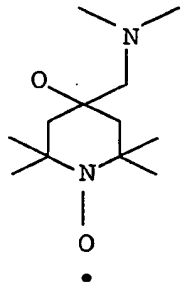
Beilstein Registry Number 4396625 ($C_{12}H_{25}N_2O_2$);



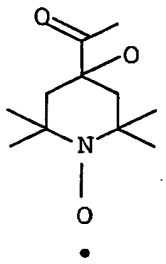
Beilstein Registry Number 4139900 (4-Amino-2,2,6,6-tetra-methyl-4-carboxy-1-oxyl-piperidin);



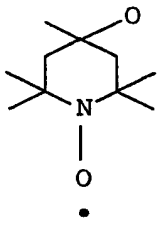
Beilstein Registry Number 4137088 (4-Amino-4-cyano-2,2,6,6-tetramethyl-1-oxyl-piperidin);



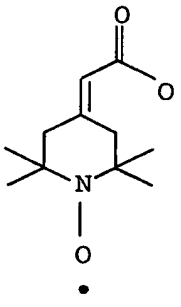
Beilstein Registry Number 3942714 ($C_{12}H_{25}N_2O_2$);



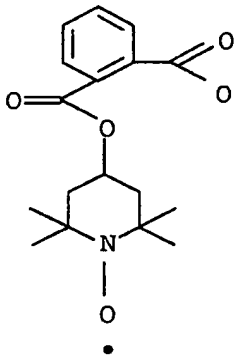
Beilstein Registry Number 1468515 (2,2,6,6-Tetramethyl-4-hydroxy-4-acetyl-1-oxyl-piperidin);



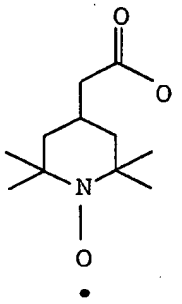
Beilstein Registry Number 1423410 (2,2,4,6,6-Pentamethyl-4-hydroxy-1-oxyl-piperidin);



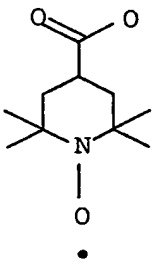
Beilstein Registry Number 6205316 (4-Carboxymethylen-2,2,6,6-tetramethyl-1-oxyl-piperidin);



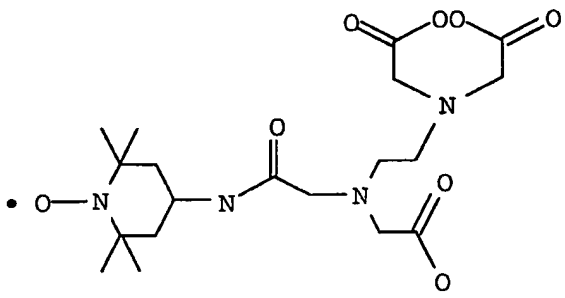
Beilstein Registry Number 1395538
(4-<2-Carboxy-benzoyloxy>-2,2,6,6-tetramethyl-1-oxyl-piperidin);



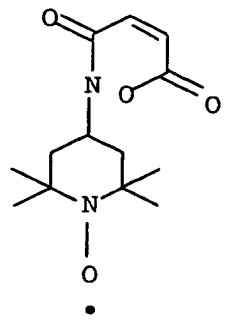
Beilstein Registry Number 3546230
(4-Carboxymethyl-2,2,6,6-tetramethyl-1-oxyl-piperidin);



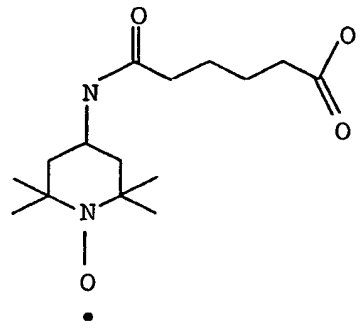
Beilstein Registry Number 3949026
(4-Carboxyl-2,2,6,6-tetramethyl-1-oxyl-piperidin);



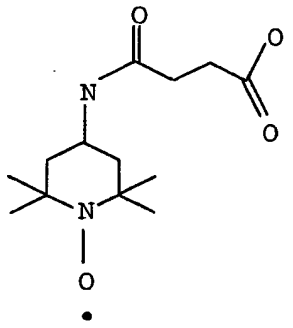
Beilstein Registry Number 4611003
(Ethylendiamintetraessigsäuremono(1-oxyl-2,2,6,6-tetramethyl-piperidinyl-4-amid);



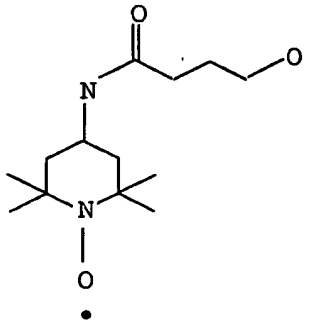
Beilstein Registry Number 5961636
($C_{13}H_{21}N_2O_4$)



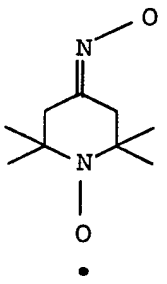
Beilstein Registry Number 5592232
($C_{15}H_{27}N_2O_4$);



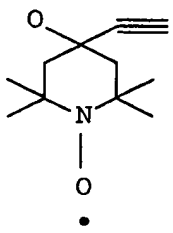
Beilstein Registry Number 5080576
(Bernsteinsäure-N-(2,2,6,6-tetramethyl-1-oxyl-4-piperidinyl)-monoamid);



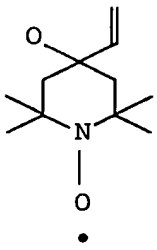
Beilstein Registry Number 5051814
(4-(4-Hydroxybutanoylamino)-2,2,6,6-tetramethyl-1-oxyl-piperidin);



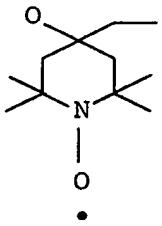
Beilstein Registry Number 4677496 (2,2,6,6-Tetramethyl-4-oximino-1-oxyl-piperidin);



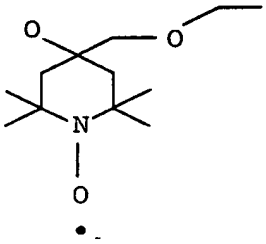
Beilstein Registry Number 1451068 ($C_{11}H_{18}NO_2$);



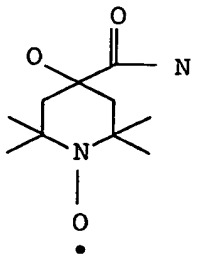
Beilstein Registry Number 1451075 ($C_{11}H_{20}NO_2$);



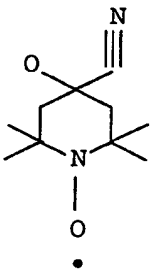
Beilstein Registry Number 1423698 (4-Ethyl-4-hydroxy-2,2,6,6-tetramethyl-1-oxyl-piperidin);



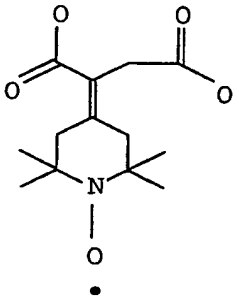
Beilstein Registry Number 5509793 (4-Ethoxymethyl-4-hydroxy-2,2,6,6-tetramethyl-1-oxyl-piperidin);



Beilstein Registry Number 3960373 ($C_{10}H_{19}N_2O_3$);



Beilstein Registry Number 4137089 ($C_{10}H_{17}N_2O_2$);



Beilstein Registry Number 3985130 (2,2,6,6-Tetramethyl-1-oxyl-4-piperidyliden)-bernsteinsäure).

Selbstverständlich können erfindungsgemäß auch Gemische von stabilen N-Oxyl-Radikalen angewendet werden.

Als erfindungsgemäß in Kombination mit den stabilen N-Oxyl-Radikalen (erfindungsgemäße Variante a)) einzusetzende radikalische Polymerisationsinitiatoren kommen prinzipiell alle diejenigen in Betracht, die in der Lage sind, eine radikalische Polymerisation auszulösen. Es kann sich dabei sowohl um Peroxide, Hydroperoxide als auch um Azoverbindungen handeln. Sie können sowohl öllöslich als auch wasserlöslich sein.

Beispiele für geeignete radikalische Polymerisationsinitiatoren sind Benzoylperoxid, Peroxodischwefelsäure und ihre Ammonium- und Alkalimetallsalze sowie Wasserstoffperoxid oder Hydroperoxide wie tert.-Butylhydroperoxid. Als Azoverbindungen kommt z.B. 4,4'-Azo-bis-cyanovaleriansäure in Betracht. Selbstverständlich können als solche wasserlöslichen, radikalischen Polymerisationsinitiatoren auch kombinierte Systeme, die aus wenigstens einem Reduktionsmittel und wenigstens einem Peroxid und/oder Hydro-

peroxid zusammengesetzt sind (nachfolgend Redoxinitiatoren genannt), verwendet werden.

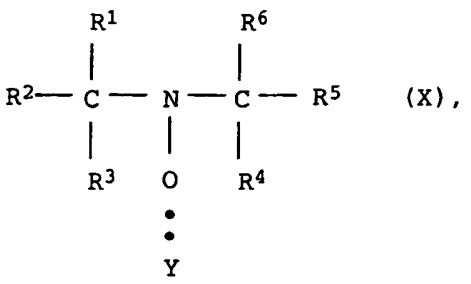
Beispiele für solche Kombinationen sind z.B. tert.-Butylhydroperoxid/Natriummetallsalz der Hydroxymethansulfinsäure sowie Wasserstoffperoxid/Ascorbinsäure. Häufig umfassen die kombinierten Systeme zusätzlich eine geringe Menge einer im wäßrigen Medium löslichen Metallverbindung, deren metallische Komponente in mehreren Wertigkeitsstufen auftreten kann. Beispiele für solche Systeme sind z.B. Ascorbinsäure/Eisen(II)-sulfat/Wasserstoffperoxid oder Natriumsulfit/Eisen(II)sulfat/Wasserstoffperoxid. Selbstverständlich kann in den vorgenannten Systemen anstelle von Ascorbinsäure auch das Natriummetallsalz der Hydroxymethansulfinsäure, Natriumhydrogensulfit oder Natriummetallbisulfit eingesetzt werden. Ferner können in den vorgenannten Systemen anstelle von Wasserstoffperoxid tert.-Butylhydroperoxid oder Alkalimetallperoxidisulfate und/oder Ammoniumperoxidisulfate angewendet werden. Anstelle eines wasserlöslichen Eisen(II)-salzes wird vielfach eine Kombination aus wasserlöslichen Fe/V-Salzen benutzt.

Bezogen auf die molare Menge an radikalisch zu polymerisierenden Monomeren beträgt die Menge an im erfindungsgemäßen Verfahren eingesetztem radikalischem Polymerisationsinitiator in der Regel 10^{-6} bis 2 mol-%, meist 10^{-4} bis 1 mol-% und richtet sich in an sich bekannter Weise nach dem gewünschten Molekulargewicht des resultierenden in disperser Verteilung befindlichen Polymerisats.

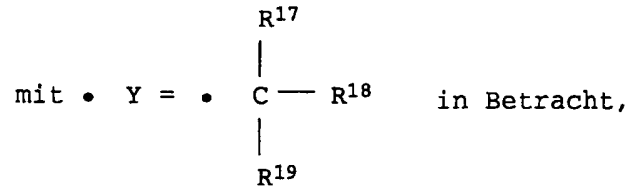
Das molare Verhältnis zwischen stabilen N-Oxyl-Radikalen und radikalischem Polymerisationsinitiator beträgt im Rahmen der erfindungsgemäßen Verfahrensvariante a) normalerweise 0,5 bis 5, bevorzugt 0,8 bis 4.

Durch Zugabe von organischen Säuren wie Camphersulfonsäure oder p-Toluolsulfonsäure (US-A 5,322,912) oder durch Zugabe von Dimethylsulfoxid (US-A 5,412,047), 2-Fluorpyridin-1-metho-p-toluolsulfonat, 4-(3-Indolyl)-buttersäure bzw. Indolylessigsäure zum Polymerisationsgemisch kann die Polymerisationsgeschwindigkeit des erfindungsgemäßen Verfahrens a) in der Regel erhöht werden.

Als Verbindungen, die unter der Einwirkung von Wärme in ein stabiles N-Oxyl-Radikal und in einen die Polymerisation initiierenden radikalischen Partner zerfallen (im folgenden N-Oxyl-Radikalbildner genannt) und sich damit für die erfindungsgemäße Variante b) eignen, kommen z.B. Verbindungen der allgemeinen Formel X



(X),



in Betracht,

worin R^{17}, R^{18} und R^{19} gleich oder verschieden sind und für Wasserstoff oder eine Alkyl-(C_1- bis C_4-), Phenyl-, Cyano- oder Carbonsäuregruppe oder substituierte Gruppen hiervon stehen.

Verbindungen der allgemeinen Formel X sind z.B. in der EP-B 135 280 veröffentlicht. Verbindungen dieses Typs sind in einfacher Weise z.B. auch dadurch erhältlich, daß man eine geringe Menge an Monomeren mittels radikalischem Polymerisationsinitiator im Beisein von Verbindungen I bis IX radikalisch polymerisiert und anschließend das Polymerisationsprodukt durch Umfällen reinigt. Bezogen auf die molare Menge an radikalisch zu polymerisierenden Monomeren beträgt die erfindungsgemäß zu verwendende Menge an N-Oxyl-Radikalbildnern in der Regel 10^{-6} bis 2 mol-%, meist 10^{-4} bis 1 mol-%.

Als erfindungsgemäß zu polymerisierende Monomere kommen alle diejenigen wenigstens eine ethylenisch ungesättigte Gruppe aufweisenden Verbindungen in Betracht, die üblicherweise im Rahmen radikalischer wäßriger Emulsionspolymerisationen Anwendung finden. Zu diesen Monomeren zählen Olefine, wie z.B. Ethylen, vinylaromatische Monomere wie Styrol, α-Methylstyrol, o-Chlorstyrol oder Vinyltoluole, Vinyl- und Vinylidenhalogenide wie Vinyl- und Vinylidenchlorid, Ester aus Vinylalkohol und 1 bis 12 C-Atome aufweisenden Monocarbonsäuren wie Vinylacetat, Vinylpropionat, Vinyl-n-butyrat, Vinyllaurat sowie im Handel befindliche Monomere VEOVA® 9-11 (VEOVA X ist ein Handelsname der Firma Shell und steht für Vinylester von Carbonsäuren, die auch als Versatic® X-Säuren bezeichnet werden), Ester aus Allylalkohol und 1 bis 12 C-Atome aufweisenden Monocarbonsäuren wie Allylacetat, Allylpropionat, Allyl-n-butyrat und Allyllaurat, Ester aus vorzugsweise 3 bis 6 C-Atome aufweisenden α,β-monoethylenisch

ungesättigten Mono- und Dicarbonsäuren, wie insbesondere Acrylsäure, Methacrylsäure, Maleinsäure, Fumarsäure und Itaconsäure, mit im allgemeinen 1 bis 12, vorzugsweise 1 bis 8 und insbesondere 1 bis 4 C-Atome aufweisenden Alkanolen, wie besonders Acrylsäure- und Methacrylsäuremethyl-, -ethyl-, -n-butyl-, -isobutyl- und -2-ethylhexylester, Maleinsäuredimethylester oder Maleinsäure-n-butylester, Nitrile α,β-monoethylenisch ungesättigter Carbonsäuren wie Acrylnitril sowie C_{4-8}-konjugierte Diene wie 1,3-Butadien und Isopren.

Die genannten Monomeren bilden in der Regel die Hauptmonomeren, die, bezogen auf die Gesamtmenge der einzupolymerisierenden Monomeren, normalerweise einen Anteil von mehr als 50 Gew.-% auf sich vereinen. Monomere, die für sich polymerisiert üblicherweise Homopolymerisate ergeben, die eine erhöhte Wasserlöslichkeit aufweisen, werden im Normalfall lediglich als modifizierende Monomere in Mengen, bezogen auf die Gesamtmenge der zu polymerisierenden Monomeren, von weniger als 50 Gew.-%, in der Regel 0,5 bis 20, vorzugsweise 1 bis 10 Gew.-%, miteinpolymerisiert.

Beispiele für derartige Monomere sind 3 bis 6 C-Atome aufweisende α,β-monoethylenisch ungesättigte Mono- und Dicarbonsäuren und deren Amide wie z.B. Acrylsäure, Methacrylsäure, Maleinsäure, Fumarsäure, Itaconsäure, Acrylamid und Methacrylamid, ferner Vinylsulfonsäure und deren wasserlösliche Salze sowie N-Vinylpyrrolidon.

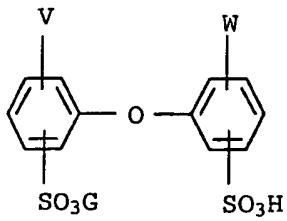
Monomere, die üblicherweise die innere Festigkeit der Verfilmungen der wäßrigen Polymerisatdispersionen erhöhen, werden in der Regel ebenfalls nur in untergeordneten Mengen, meist 0,5 bis 10 Gew.-%, bezogen auf die Gesamtmenge der zu polymerisierenden Monomeren, miteinpolymerisiert. Normalerweise weisen derartige Monomere eine Epoxy-, Hydroxy-, N-Methylol-, Carbonyl- oder wenigstens zwei nicht konjugierte ethylenisch ungesättigte Doppelbindungen auf. Beispiele hierfür sind N-Alkylolamide von 3 bis 10 C-Atome aufweisenden α,β-monoethylenisch ungesättigten Carbonsäuren sowie deren Ester mit 1 bis 4 C-Atome aufweisenden Alkanolen, unter denen das N-Methylolacrylamid und das N-Methylolmethacrylamid ganz besonders bevorzugt sind, zwei Vinylreste aufweisende Monomere, zwei Vinylidenreste aufweisende Monomere sowie zwei Alkenylreste aufweisende Monomere. Besonders geeignet sind dabei die Di-Ester zweiwertiger Alkohole mit α,β-monoethylenisch ungesättigten Monocarbonsäuren, unter denen wiederum die Acryl- und Methacrylsäure vorzugsweise eingesetzt werden. Beispiele für derartige zwei nicht konjugierte ethylenisch ungesättigte Doppelbindungen aufweisende Monomere sind Alkylenglycoldiacrylate- und -dimethacrylate wie Ethylenglycoldiacrylat,

1,3-Butylenglycoldiacrylat, 1,4-Butylenglycoldiacrylat sowie Propylenglycoldiacrylat, Divinylbenzol, Vinylmethacrylat, Vinylacrylat, Allylmethacrylat, Allylacrylat, Diallylmaleat, Diallylfumarat, Methylenbisacrylamid, Cyclopentadienylacrylat oder Triallylcyanurat. In diesem Zusammenhang von besonderer Bedeutung sind auch die Methacrylsäure- und Acrylsäure-C_1-C_8-Hydroxyalkylester wie n-Hydroxyethyl-, n-Hydroxypropyl- oder n-Hydroxybutylacrylat und -methacrylat sowie Verbindungen wie Diacetonacrylamid und Acetylacetoxyethylacrylat bzw. -methacrylat.

Vorzugsweise ist das erfindungsgemäße Verfahren auf die Monomeren Styrol, Vinyltoluol, C_1- bis C_8-Alkyl(Meth)acrylate, insbesondere n-Butylacrylat, 2-Ethylhexylacrylat oder Methylmethacrylat, und Acrylnitril sowie auf Monomerengemische anwendbar, die zu wenigstens 85 Gew.-% aus vorgenannten Monomeren oder Gemischen der vorgenannten Monomeren zusammengesetzt sind.

Als erfindungsgemäß geeignete Dispergiermittel eignen sich insbesondere die im Rahmen radikalisch initiierter wäßriger Emulsionspolymerisationen üblicherweise eingesetzten Emulgatoren. Dies sind z.B. Blockcopolymere von Ethylenoxid und Propylenoxid, ethoxylierte Mono-, Di- und Tri-Alkylphenole (z.B. EO-Grad: 3 bis 50 u. Alkylrest: C_4- bis C_9), ethoxylierte Fettalkohole (z.B. EO-Grad: 3 bis 50 u. Alkylrest: C_8- bis C_{36}), sowie Alkali- und Ammoniumsalze von Alkylsulfaten (z.B. Alkylrest: C_8- bis C_{30}), von Schwefelsäurehalbestern ethoxylierter Alkanole (z.B. EO-Grad: 4 bis 30 u. Alkylrest: C_{12}- bis C_{30}) und ethoxylierter Alkylphenole (z.B. EO-Grad: 3 bis 50 u. Alkylrest: C_4- bis C_{15}), von Alkylsulfonsäuren (z.B. Alkylrest: C_{12}- bis C_{35}) und von Alkylarylsulfonsäuren (z.B. Alkylrest: C_9- bis C_{35}). Ferner gehören zur Gruppe der erfindungsgemäß geeigneten Emulgatoren die Sulfosuccinate (Sulfobernsteinsäureester) von C_8- bis C_{18}-Alkanolen sowie die wasserlöslichen Salze dieser Sulfosuccinate, insbesondere die Alkalimetallsalze, unter denen das Natriumsalz bevorzugt ist.

Weitere geeignete Dispergiermittel sind Verbindungen der allgemeinen Formel XI



(XI) ,

worin V und W Wasserstoff oder C_4- bis C_{14}-Alkyl bedeuten und nicht gleichzeitig Wasserstoff sind, und G und H Alkalimetallionen und/oder Ammoniumionen sein können. Vorzugsweise bedeuten V, W lineare oder verzweigte Alkylreste mit 6 bis 18 C-Atomen oder Wasserstoff und insbesondere mit 6, 12 und 16 C-Atomen, wobei V und W nicht beide gleichzeitig Wasserstoff sind. G und H sind bevorzugt Natrium, Kalium oder Ammoniumionen, wobei Natrium besonders bevorzugt ist. Besonders vorteilhaft sind Verbindungen XI, in denen G und H Natrium, V ein verzweigter Alkylrest mit 12 C-Atomen und W Wasserstoff oder V ist. Häufig werden technische Gemische verwendet, die einen Anteil von 50 bis 90 Gew.-% des monoalkylierten Produktes aufweisen, beispielsweise Dowfax® 2A1 (Warenzeichen der Dow Chemical Company). Die Verbindungen XI sind allgemein bekannt, z.B. aus der US-A 4, 269, 749, und im Handel erhältlich. Die Emulgatormenge wird erfindungsgemäß zweckmäßig so gewählt, daß in der wäßrigen Phase der zu polymerisierenden wäßrigen Emulsion die kritische Micellbildungskonzentration der verwendeten Emulgatoren im wesentlichen nicht überschritten wird. Bezogen auf die in der Emulsion enthaltenen Monomeren beträgt die Emulgatormenge in der Regel 0,1 bis 5 Gew.-%. Selbstverständlich können den Emulgatoren Schutzkolloide an die Seite gegeben werden, die die disperse Verteilung der letztlich resultierenden wäßrigen Polymerisatdispersion zu stabilisieren vermögen.

Zur Herstellung der erfindungsgemäß erforderlichen wäßrigen Emulsion, deren disperse Phase hauptsächlich aus Tröpfchen eines Durchmessers $\leq$ 500 nm besteht, wird zweckmäßigerweise zunächst in an sich bekannter Weise aus den Bestandteilen der Emulsion eine herkömmliche wäßrige Emulsion, eine Makroemulsion, erzeugt (z.B. die Monomeren, das stabile N-Oxyl-Radikal, den radikalischen Polymerisationsinitiator, Wasser und den Emulgator unter herkömmlichem Rühren miteinander vermischen; oder die Monomeren, einen N-Oxyl-Radikalbildner, Wasser und den Emulgator unter herkömmlichem rühren miteinander vermischen; aufgrund des geringen Verteilungsaufwandes besteht die resultierende wäßrige Emulsion hauptsächlich aus Tröpfchen eines Durchmessers $\geq$ 1000 nm).

Diese kann anschließend zur erfindungsgemäß erforderlichen wäßrigen Emulsion homogenisiert werden (vgl. P.L. Tang, E.D. Sudol, C.A. Silebi und M.S. El-Aasser in Journal of Applied Polymer Science, Vol. 43, S. 1059 - 1066 [1991]). In der Regel werden dazu Hochdruckhomogenisatoren angewendet. Die Feinverteilung der Komponenten wird in diesen Maschinen durch einen hohen lokalen Energieeintrag erzielt. Zwei Varianten haben sich diesbezüglich besonders bewährt.

Bei der ersten Variante wird die wäßrige Makroemulsion über eine Kolbenpumpe auf über 1000 bar verdichtet und anschließend durch einen engen Spalt entspannt. Die Wirkung beruht hier auf einem Zusammenspiel von hohen Scher- und Druck-gradienten und Kavitation im Spalt. Ein Beispiel für einen Hochdruckhomogenisator, der nach diesem Prinzip funktioniert, ist der Niro-Soavi Hochdruckhomogenisator Typ NS1001L Panda.

Bei der zweiten Variante wird die verdichtete wäßrige Makroemulsion über zwei gegeneinander gerichtete Düsen in eine Mischkammer entspannt. Die Feinverteilungswirkung ist hier vor allem von den hydrodynamischen Verhältnissen in der Mischkammer abhängig. Ein Beispiel für diesen Homogenisatortyp ist der Microfluidizer Typ M 120 E der Microfluidics Corp.. In diesem Hochdruckhomogenisator wird die wäßrige Makroemulsion mittels einer pneumatisch betriebenen Kolbenpumpe auf Drücke von bis zu 1200 atm komprimiert und über eine sogenannte "interaction chamber" entspannt. In der "interaction chamber" wird der Emulsionsstrahl in einem Mikrokanalsystem in zwei Strahlen aufgeteilt, die unter 180° aufeinandergeführt werden. Ein weiteres Beispiel für einen nach dieser Homogenisierungsart arbeitenden Homogenisator ist der Nanojet Typ Expo der Nanojet Engineering GmbH. Allerdings sind bei Nanojet anstatt eines festen Kanalsystems zwei Homogenisierventile eingebaut, die mechanisch verstellt werden können.

Neben den ebenda genannten Prinzipien kann die Homogenisierung aber z.B. auch durch Anwendung von Ultraschall (z.B. Branson Sonifier II 450) erzeugt werden. Die Feinverteilung beruht hier auf Kavitationsmechanismen. Der Zerteilungsgrad der im Schallfeld erzeugten wäßrigen Emulsion hängt dabei nicht nur von der eingebrachten Schalleistung, sondern auch noch von anderen Faktoren, wie z.B. der Intensitätsverteilung des Ultraschalls in der Mischkammer, der Verweilzeit, der Temperatur und den physikalischen Eigenschaften der zu emulgierenden Stoffe, beispielsweise von der Zähigkeit, der Grenzflächenspannung und dem Dampfdruck ab. Die resultierende Tröpfchengröße hängt dabei u.a. von der Konzentration des Emulgators sowie von der bei der Homogenisierung eingetragenen Energie ab und ist z.B. durch entsprechende Veränderung des Homogenisierungsdrucks bzw. der entsprechenden Ultraschallenergie gezielt einstellbar.

Die mittlere Größe der Tröpfchen der dispersen Phase der erfindungsgemäß zu verwendenden wäßrigen Emulsion läßt sich nach^dem Prinzip der quasielastischen dynamischen Lichtstreuung bestimmen (der sogenannte z-mittlere Tröpfchendurchmesser $\overline{d}_z$ der unimodalen Analyse der Autokorrelationsfunktion; siehe Beispiele).

Erfindungsgemäß betragen die solchermaßen an erfindungsgemäß zu verwendenden wäßrigen Emulsionen ermittelten Werte für $\overline{d}_z$ normalerweise ≤ 500 nm, häufig ≤ 400 nm. Günstig ist erfindungsgemäß der $\overline{d}_z$-Bereich von 100 nm bis 300 nm bzw. von 100 nm bis 200 nm. Im Normalfall beträgt $\overline{d}_z$ der erfindungsgemäß einzusetzenden wäßrigen Emulsion ≥ 40 nm.

Günstig für die Stabilität der Tröpfchengrößenverteilung der erfindungsgemäß einzusetzenden wäßrigen Emulsion ist es, wenn die organische Phase wenigstens eine Verbindung enthält, deren Löslichkeit in Wasser, bezogen auf die gesättigte wäßrige Lösung, bei 25°C und 1 atm im wesentlichen weniger als 0,001 Gew.-% beträgt (gewährleistet reduzierte Ostwaldreifung). Diese wenigstens eine Verbindung kann sowohl ein Monomeres als auch ein N-Oxyl-Radikal oder ein N-Oxyl-Radikalbildner sein. Verfügt keiner der genannten Bestandteile des zu polymerisierenden Gemisches über vorstehend geforderte geringe Wasserlöslichkeit, empfiehlt es sich, eine nicht radikalisch polymerisierbare organische Verbindung mit entsprechend geringer Wasserlöslichkeit in die organischen Tröpfchen der erfindungsgemäß zu verwendenden wäßrigen Emulsion einzuarbeiten.

Beispiele für Monomere, die eine wie vorstehend geforderte geringe Wasserlöslichkeit aufweisen, sind p-tert.-Butylstyrol, Ester aus 3 bis 6 C-Atome aufweisenden α,β-monoethylenisch ungesättigten Carbonsäuren und ≥ 12 C-Atome (in der Regel bis zu 30 C-Atome) aufweisenden Alkanolen wie z.B. Laurylacrylat und Stearylacrylat. Aber auch Ester aus Vinylalkohol oder Allylalkohol und ≥ 9 C-Atome (in der Regel bis zu 30 C-Atome) aufweisenden Alkancarbonsäuren, wie z.B. Vinylnonanoat (VEOVA 9), Vinyldecanoat (VEOVA 10), Vinyllaurat und Vinylstearat, sind solche Monomere. Aber auch Makromonomere wie Oligopropenacrylat sind solche Monomere (ganz allgemein sind Makromonomere polymere oder oligomere Verbindungen, die wenigstens eine, meist entständige, ethylenisch ungesättigte Doppelbindung aufweisen; ihr relatives zahlenmittleres Molekulargewicht sollte für eine Verwendbarkeit als geringst wasserlösliches Monomeres vorzugsweise nicht mehr als 100000 betragen; in der Regel wird dieses relative zahlenmittlere Molekulargewicht 1000 bis 50000 bzw. 2000 bis 50000 betragen; Makromonomere sind dem Fachmann bekannt; ihre Herstellung ist beispielsweise in Makromol. Chem. 223 (1994) S. 29 bis 46 beschrieben;). Ganz allgemein kommen als geringst wasserlösliche Monomere alle diejenigen in Betracht, deren molale Löslichkeit bei 25°C und 1 atm in Wasser geringer als die entsprechende Löslichkeit von Laurylacrylat ist. Solche Monomeren sind z.B. auch das Methacryloyl-Polybutylacrylat AB-6 und das Methacryloyl-Polystyrol A5-6 der Fa. Toa Gosei Kagaku KK (JP),

die beide ein zahlenmittleres relatives Molekulargewicht von 6000 aufweisen. Aber auch Polyol 130 der Hüls AG (ein stereospezifisches, niedrigviskoses Polybutadien (75 % 1,4-cis, 24 % 1,4-trans, 1 % vinyl), dessen dynamische Viskosität bei 20°C 3000 mPa·s beträgt) und Polyol 110 der Hüls AG (ein stereospezifisches, niedrigviskoses Polybutadien (75 % 1,4-cis, 24 % 1,4-trans, 1 % vinyl), dessen dynamische Viskosität bei 20°C 3000 mPa·s beträgt) bilden als Makromonomere mit geringer Wasserlöslichkeit einsetzbare Verbindungen.

Beispiele für erfindungsgemäß verwendbare nicht polymerisierbare Verbindungen mit geringer Wasserlöslichkeit sind Acronal® A 150 F, ein Poly-n-butylacrylat der BASF AG, dessen 50 gew.-%ige Lösung in Ethylacetat bei 23°C und 1 atm eine Viskosität (bestimmt nach ISO 3219, DIN 53019, bei 250 s^{-1}) von 33 mPa·s aufweist.

Aber auch PnBa, ein Hochtemperatur(120°C)lösungs(Isopropanol)polymerisat des n-Butylacrylats mit einem bei 25°C in Isopropanol bestimmten K-Wert von 24, kommt als solche Ostwaldreifung mindernde Verbindung in Betracht. Der K-Wert ist eine relative Viskositätszahl, die in Analogie zur DIN 53726 bestimmt wird. Er beinhaltet die Fließgeschwindigkeit des reinen Lösungsmittels relativ zur Fließgeschwindigkeit der 0,1 gew.-%igen Lösung des Polymerisats im selben Lösungsmittel (vgl. auch Cellulosechemie, Vol. 13 (1932), S. 58 - 64, und Kirk-Othmer Encyclopedia of Chemical Technology, Vol. 23, S. 967 - 968). Der K-Wert ist ein Maß für das mittlere Molekulargewicht eines Polymerisats. Ein hoher K-Wert entspricht dabei einem hohen mittleren Molekulargewicht.

Mögliche Ostwaldreifung reduzierende Verbindungen sind aber auch Harze wie Kollophoniumharze (vgl. Ullmanns Encycl. Techn. Chem., 4. Auflage (1976), Vol. 12, S. 525 - 538) und Kohlenwasserstoffharze (vgl. Encycl. Polym. Sci. Eng. (1987) Vol. 7, S. 758 - 782), wie z.B. Kristalex F 85 der Fa. Hercules. Beispielhaft genannt sei Foral® 85 E, ein Glycerinester von hochhydriertem Kollophoniumharz (Erweichungspunkt: 86°C) der Fa. Hercules. Weiter kommen als solche Verbindungen Polystyrole in Betracht (vgl. C.M. Miller et al., J. Polym. Sci.: Part A: Polym. Chem. 32, 2365 - 2376, 1994).

Aber auch sonstige wasserunlösliche, öllösliche Substanzen wie aliphatische und aromatische Kohlenwasserstoffe (z.B. Hexadekan), Filmbildhilfsmittel oder Weichmacher wie Plastilit® 3060 (ein Polypropylenglykol-alkylphenylether Weichmacher) kommen als mögliche Ostwaldreifung mindernde Verbindungen (die häufig in Form von Gemischen angewendet werden) in Betracht.

Bevorzugt enthalten die erfindungsgemäß zu verwendenden wäßrigen Emulsionen, bezogen auf die enthaltenen Monomeren, wenigstens 0,5 Gew.-% an einer wie vorstehend beschriebenen geringstwasserlöslichen Verbindung.

Eine obere Schranke für die in dieser Weise bezogene Menge an enthaltenen, eine geringstfügige Wasserlöslichkeit aufweisenden, Verbindungen besteht nicht. Diese Aussage gilt insbesondere dann, wenn es sich bei selbigen ausschließlich um Monomere handelt. Handelt es sich bei der verwendeten eine geringstfügige Wasserlöslichkeit aufweisenden Verbindung um kein Monomeres und um keinen N-Oxyl-Radikalbildner, wird deren wie vorstehend bezogener Gehalt jedoch im Normalfall 200 Gew.-% nicht übersteigen und häufig ≤ 100 Gew.-% betragen. Erfindungsgemäße Ausführungsformen sind auch solche, in denen der wie vorstehend bezogene Gehalt an diesen Verbindungen 1 bis 50 Gew.-% oder 2 bis 30 Gew.-% oder 5 bis 15 Gew.-% beträgt.

Die wie vorstehend beschriebenen wäßrigen Emulsionen sind in einfachster Weise dadurch zur Polymerisation zu bringen, daß man sie in einem Polymerisationsgefäß auf die Polymerisationstemperatur erwärmt. Letztere beträgt erfindungsgemäß mit Vorteil > 100°C bis 180°C. Besonders vorteilhaft sind Temperaturen von 120 bis 150°C.

Vorzugsweise wird die Polymerisation bei einem Druck durchgeführt, der oberhalb des Dampfdrucks des Polymerisationsgemisches bei der entsprechenden Polymerisationstemperatur liegt. Er kann > 1 bar bis 1000 bar betragen. Mit Vorteil beträgt der Polymerisationsdruck 2 bis 20 bar. Ganz besonders vorteilhaft ist ein Polymerisationsdruck von 4 bis 10 bzw. 5 bis 7 bar.

In einfacher Weise lassen sich die gewünschten Druckverhältnisse dadurch einstellen, daß man im Polymerisationsreaktor vor dem Aufheizen des Polymerisationsgemisches auf die gewünschte Polymerisationstemperatur mittels inerten Gasen wie z.B. Methan, CO_2, CO, Ar, He oder N_2 einen Vordruck einstellt. In typischer Weise kann ein solcher Vordruck z.B. 3 bis 5 bar betragen. Anschließend wird der geschlossene Polymerisationsreaktor (Druckreaktor) auf die Polymerisationstemperatur gebracht. Üblicherweise erfolgt die Durchführung der erfindungsgemäßen radikalisch initiierten wäßrigen Emulsionspolymerisation unter Ausschluß von molekularem Sauerstoff.

Selbstverständlich kann aber auch im Beisein von molekularem Sauerstoff polymerisiert werden. D.h., der gewünschte Vordruck kann z.B. auch mittels Luft eingestellt werden. Aber auch gasförmige Monomere wie Butadien oder Ethylen, gegebenenfalls im

Gemisch mit vorgenannten Gasen, können zur Vordruckeinstellung herangezogen werden. Üblicherweise erfolgt die Vordruckeinstellung bei Temperaturen < 100°C. In der Regel wird sie bei Temperaturen von 0°C bis 75°C bzw. 25°C bis 75°C vorgenommen.

Häufig wird bei der erfindungsgemäßen Verfahrensvariante a) die Temperatur der zu polymerisierenden erfindungsgemäßen wäßrigen Emulsion zunächst auf einen Wert von 50°C bis < 100°C eingestellt, um den Zerfall des radikalischen Polymerisationsinitiators auszulösen. Auf die eigentliche Polymerisationstemperatur wird anschließend erwärmt.

Erfindungsgemäß wesentlich ist, daß als Produkt eine pseudolebende wäßrige Polymerisatdispersion erhalten wird. Das heißt, fügt man zu der erhaltenen wäßrigen Polymerisatdispersion neue Monomere (einfach einrühren) und erhöht dann die Temperatur, wird die Polymerisation fortgeführt, ohne daß es des Zusatzes von radikalischem Polymerisationsinitiator bedarf. Die dispergierten Partikel der zuvor erhaltenen wäßrigen Polymerisatdispersion fungieren dabei als Polymerisationsstätten.

Auf diese Weise lassen sich so in vergleichsweise kontrollierter Form sowohl statistische, alternierende als auch segmentierte Copolymerisate, insbesondere Zwei- und Dreiblockcopolymerisate, erzeugen. Erforderlich ist lediglich ein in entsprechend häufiger Weise erfolgender Wechsel der zugeführten Monomerenart.

Durch entsprechende Steuerung der Zufuhr an zu polymerisierenden Monomeren können auch Gradientenpolymerisate, d.h., Polymerisate mit zu- oder abnehmendem Comonomergehalt entlang der Polymerisatkette hergestellt werden. Bei Dreiblockcopolymerisaten A-Block-B-Block-C-Block können die Blöcke A und C aus gleichen oder verschiedenen Monomeren aufgebaut sein. Die Glasübergangstemperatur der Blöcke kann nach Belieben gewählt werden. Beispielsweise kann die chemische Zusammensetzung der Blöcke A, C so gewählt werden, daß ihre Glasübergangstemperatur ≥ 0°C beträgt. Gleichzeitig kann die chemische Zusammensetzung des Blocks B so gewählt werden, daß dessen Glasübergangstemperatur < 0°C beträgt.

Dabei kann der Block B z.B. zu mehr als 70 Gew.-% aus C_1- bis C_8-(Meth)acrylaten in polymerisierter Form aufgebaut sein. Häufig ist der Block B dabei aus n-Butylacrylat, 2-Ethylhexylacrylat oder deren Gemischen in polymerisierter Form aufgebaut.

Selbstverständlich können als Comonomere auch solche einpolymerisiert werden, die mehr als eine Vinylgruppe aufweisen. Als Ergebnis werden vernetzte Polymerisate erhalten. Erfindungsgemäß be-

sonders vorteilhaft ist die Herstellung von wäßrigen Polymerisatdispersionen, deren dispergierte Polymerisatpartikel eine Kern/Schale-Morphologie aufweisen. Die Vorteilhaftigkeit resultiert insbesondere aus einer verbesserten Anknüpfung der Schale an den Kern. Erhältlich ist eine Kern/Schale-Morphologie in der Regel dann, wenn mit der Polymerisationsdauer ein Monomerenwechsel vollzogen und gleichzeitig eine Neubildung von dispergierten Polymerisatpartikeln im wesentlichen unterdrückt wird. Vorzugsweise werden in den Kern vernetzend wirkende Monomere copolymerisiert. Beispielsweise kann der Kern aus Polystyrol oder Polymethylmethacrylat oder aus einem Copolymerisat von Styrol und Acrylnitril aufgebaut sein und eine Glasübergangstemperatur ≥ 25°C aufweisen. Die erste Schale kann beispielsweise aus Polybutadien, Poly-n-alkylacrylat wie Poly-n-butylacrylat oder aus Copolymerisaten mit einer Glasübergangstemperatur Tg < 0°C bestehen. Daran kann sich eine oder mehrere weitere harte Schalen (z.B. aus Polystyrol, Polymethylmethacrylat oder Poly-styrol-acrylnitril-copolymerisat) mit einer Tg ≥ 25°C anschließen.

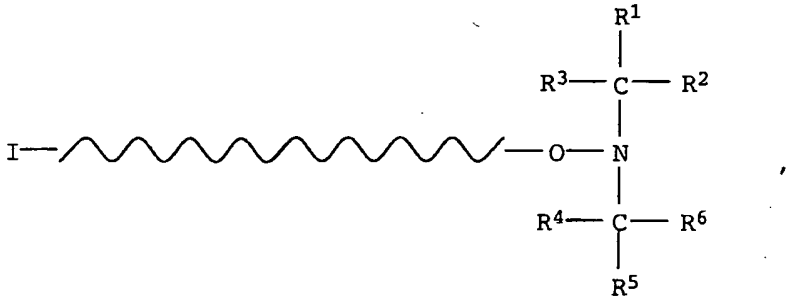
Solche Kern-Schale Polymerisatpartikel können nach ihrer Isolierung als Additive zur Modifizierung anderer Kunststoffe eingesetzt werden.

Das Molekulargewicht der erfindungsgemäß erhältlichen, in wäßrigem Medium dispergiert befindlichen, Polymerisate ist in einfacher Weise dadurch einstellbar, daß man zum gewünschten Zeitpunkt die Polymerisationstemperatur absenkt und so die Blockade der wachsenden Polymerisatkettenenden durch die stabilen N-Oxyl-Radikale einfriert. In der Regel tritt dies bei unterhalb 100°C liegenden Temperaturen ein. Durch Temperaturerhöhung kann eine solche Blockade rückgängig gemacht werden. Eine andere Möglichkeit zur Einstellung des Molekulargewichts besteht in der Begrenzung der Menge der zu polymerisierenden Monomeren. Eine irreversible Molekulargewichtseinstellung gestattet der Zusatz von klassischen Molekulargewichtsreglern wie Estern aus Thioglykolsäure und 2-Ethylhexanol oder tert.-Dodecylmercaptan. Ihr Zusatz terminiert die wachsenden Polymerisatkettenenden irreversibel und befreit die Polymerisatketten von den stabilen N-Oxyl-Radikalen, die nachfolgend z.B. durch in geeigneter Weise durchzuführende Extraktion eliminiert werden können.

Erfindungsgemäß sind so in einfacher Weise wäßrige Dispersionen von Polymerisaten erhältlich, deren gewichtsmittleres Molekulargewicht $\overline{M}_w$ gezielt Werte von ≥ 1000 bis 250000, bzw. ≥ 10000 bis 250000 beträgt. Die Polydispersitätsindices des Molekulargewichts können < 2, häufig < 1,5 betragen. Im Fall von Blockcopolymerisaten gilt dies auch für die einzelnen Segmente.

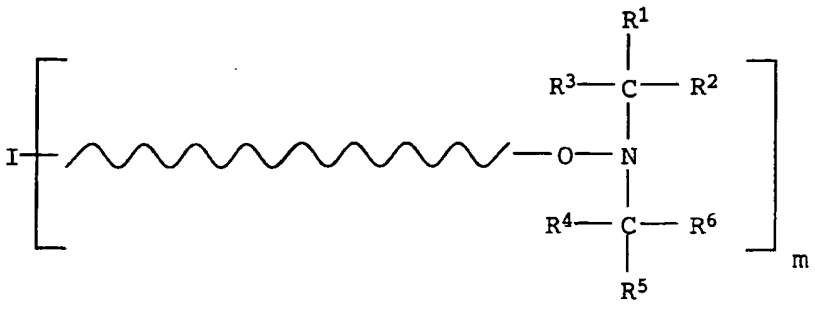
Nach beendeter Polymerisation kann die Teilchengröße der dispergierten Polymerisatpartikel z.B. durch chemische Agglomeration oder durch Druckagglomeration vergröbert werden. Anschließend kann die wäßrige Polymerisatdispersion durch Verdampfen von Dispergiermedium aufkonzentriert werden. Es sind so erfindungsgemäß wäßrige Polymerisatdispersionen herstellbar, deren Feststoffgehalt, bezogen auf die wäßrige Polymerisatdispersion, 10 bis 50 Vol.-% und bei Bedarf bis zu 75 Vol.-% beträgt.

Erfindungsgemäß sind wäßrige Polymerisatdispersionen erhältlich, deren dispergierte Polymerisatpartikel aus Polymerisat der nachfolgenden Struktur bestehen:



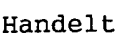
mit
I = Rest des radikalischen Polymerisationsinitiators und
 = verzweigtes oder lineares Copolymerisat.

Verwendet man einen radikalischen Polymerisationsinitiator, der beim thermischen Zerfall Bruchstücke mit mehr als einer radikalischen Funktionalität entwickelt, sind auch nachfolgende Strukturen möglich:



mit m = 1 bis 4.

Ähnliche Strukturen sind möglich, wenn mehrwertige stabile N-Oxyl-Radikale verwendet werden, d.h. Verbindungen, die mehr als eine N-Oxyl-Radikalgruppe aufweisen.

Handelt es sich bei  um ein Blockcopolymerisat aus einem hydrophoben und einem hydrophilen Block, sind vorgenannte Strukturen als Dispergiermittel geeignet (vgl. die ältere Anmeldung DE-A 19648029).

Ein Nachteil der erfindungsgemäßen radikalisch initiierten wäßrigen Emulsionspolymerisation ist ihre teilweise vergleichsweise geringe Reaktionsgeschwindigkeit. Vor diesem Hintergrund kann es zweckmäßig sein, die erfindungsgemäße Verfahrensweise mit einer klassischen radikalisch initiierten wäßrigen Emulsionspolymerisation zu kombinieren. Dies kann beispielsweise dadurch erfolgen, daß man erfindungsgemäß beginnt und anschließend klassisch fortfährt.

Im diesem Fall wird beispielsweise zum als angemessen erachteten Zeitpunkt radikalischer Polymerisationsinitiator im Überschuß (relativ zur enthaltenen Menge an N-Oxyl-Radikal) zugesetzt. In der Regel wird man dabei den Initiatorzusatz mit einem Monomeren- und gegebenenfalls Emulgatorzusatz begleiten.

Die Polydispersität des resultierenden Polymerisats ist dann erhöht. Selbstverständlich kann das erfindungsgemäße Verfahren auch in der Zulauffahrweise gemäß der DE-A 19 628 143 realisiert werden.

Beispiele

Allgemeines

Die Bestimmung der mittleren Größe der Tröpfchen der dispersen Phase der erfindungsgemäß zu verwendenden wäßrigen Emulsionen sowie die Bestimmung der mittleren Größe der in der resultierenden wäßrigen Polymerisatdispersion in disperser Verteilung befindlichen Polymerisatteilchen erfolgte in Anwendung des Prinzips der quasielastischen dynamischen Lichtstreuung (bestimmt wurde der sogenannte z-mittlere Durchmesser $\overline{d}_z$ der unimodalen Analyse der Autokorrelationsfunktion). Dazu wurde ein Coulter N4 Plus Particle Analyser der Fa. Coulter Scientific Instruments verwendet (1 bar, 25°C). Die Messungen wurden an verdünnten wäßrigen Emulsionen bzw. Dispersionen vorgenommen, deren Gehalt an nichtwäßrigen Bestandteilen 0,01 Gew.-% betrug. Die Verdünnung wurde dabei im Fall der wäßrigen Polymerisatdispersionen mittels Wasser und im Fall der wäßrigen Emulsionen mittels Wasser, das an der nicht wäßrigen Phase gesättigt war, vorgenommen. Letztere Maßnahme sollte verhindern, daß mit der Verdünnung eine Änderung der Tröpfchendurchmesser einhergeht.

Die Bestimmung der Feststoffgehalte der resultierenden wäßrigen Polymerisatdispersionen erfolgte gravimetrisch in Anlehnung an DIN 53 216 (Trocknungsdauer: 30 min, Trocknungstemperatur: 140°C).

Die Molekulargewichte wurden mittels GPC (Gelpermeationschromatographie) ermittelt. Die Eichung erfolgte mittels Polystyrol-Standards, als mobile Phase wurde Tetrahydrofuran gewählt und die Detektion erfolgte anhand des Brechungsindex.

Zum Nachweis einer Blockstruktur wurden dem Film der wäßrigen Polymerisatdispersion mit einem Ultracut E (Fa. Reichert Jung) bei Raumtemperatur ultradünne Schnitte entnommen. Die Schnitte wurden auf Cu-Netzchen übertragen und in OsO_4-Dampf kontrastiert (Butadien reagiert mit OsO_4). Anschließend wurden im Transmissionselektronenmikroskop (TEM) am kontrastierten Schnitt Aufnahmen durchgeführt (die schweren Osmiumkerne fangen die Elektronen ein, die übrigen Atomkerne lassen die Elektronen durch).

Die Ermittlung der Glasübergangstemperatur Tg erfolgte nach der Differential-Scanning-Calorimetrie-Methode (DSC, midpoint temperature) an den Filmen der wäßrigen Polymerisatdispersion.

Die Füllung der Polymerisationsgefäße erfolgte vor Beginn der Polymerisation bei 25°C.

Herstellung von N-Oxyl-Radikalbildnern

A) In 750 g Styrol wurden bei 25°C 4,5 g Benzoylperoxidhydrat (25 Gew.-% Wasser), 0,938 g 2,2,6,6-Tetramethyl-1-oxyl-piperidin (TEMPO) und 1,5 g Camphersulfonsäure (CSA) eingerührt. Anschließend wurde das Gemisch auf 135°C erhitzt und 4,5 h bei dieser Temperatur gehalten. Danach wurde das Reaktionsgemisch abgekühlt und bei 30°C und reduziertem Druck getrocknet. Anschließend wurde in Toluol aufgenommen und zwei Mal in Methanol umgefällt (bezogen auf Toluol wurde die zehnfache Masse Methanol angewendet). Dabei wurden 545 g einer makromolekularen N-Oxyl-Radikalbildners A erhalten. Tabelle 1 weist dessen $\overline{M}_w$, $\overline{M}_n$ und PDI aus.

B) In 208,3 g Styrol wurden bei 25°C 1,29 g Benzoylperoxidhydrat (25 Gew.-% Wasser), 0,938 g TEMPO und 0,32 g CSA eingerührt. Anschließend wurde das Gemisch auf 125°C erhitzt und 6 h bei dieser Temperatur gehalten. Danach wurde das Reaktionsgemisch abgekühlt und bei 25°C in Toluol gelöst. Dann wurde zwei Mal in Methanol umgefällt (bezogen auf Toluol wurde die zehnfache Masse Methanol angewendet). Dabei wurden 63 g eines makro-

molekularen N-Oxyl-Radikalbildners B erhalten. Tabelle 1 weist dessen $\overline{M}_w$, $\overline{M}_n$ und PDI aus.

Tabelle 1

N-Oxyl-Radikalbildner	$\overline{M}_n$	$\overline{M}_w$	PDI
A	18744	30553	1,63
B	18507	23690	1,28

Vergleichsbeispiel

19,5 g des N-Oxyl-Radikalbildners B wurden mit 84,75 g Styrol, 2,54 g einer 80 gew.-%igen wäßrigen Lösung des Natriumsalzes des Dihexylesters der Sulfobernsteinsäure (Aerosol® MA80 der Fa. Dow Chemical Inc., Emulgatorlösung 1) und 716,1 g Wasser unter Rühren vermischt. Anschließend wurde die erhaltene wäßrige Emulsion in einen gerührten 3 l-Druckkessel gegeben. Mittels molekularem Stickstoff wurde in selbigem ein Vordruck von 5 bar und die wäßrige Emulsion ($\overline{d}_z$ >> 500 nm) auf 130°C erhitzt und während 3 h bei dieser Temperatur gehalten. Dann wurden in den Druckessel 57,59 g Acrylnitril, 29,35 g Styrol und 2,17 g Emulgatorlösung gegeben und das Gemisch weitere 4 h bei 130°C unter entsprechendem Überdruck gerührt. Danach wurde das Reaktionsgemisch auf 25°C abgekühlt und analysiert. Es konnte im wesentlichen keine Polymerisatbildung festgestellt werden.

Beispiel 1

19,5 g des N-Oxyl-Radikalbildners B wurden mit 84,75 g Styrol, 2,54 g Emulgatorlösung 1 und 716,8 g Wasser unter Rühren vermischt. Anschließend wurde das erhaltene Gemisch durch Anwendung von Ultraschall (Branson Sonifier II 450) während 20 min zu einer wäßrigen Emulsion mit $\overline{d}_z$ = 169 nm homogenisiert. Anschließend wurde die erhaltene wäßrige Emulsion in einen gerührten 3 l-Druckkessel gegeben. Mittels molekularem Stickstoff wurde in selbigem ein Vordruck von 5 bar eingestellt und dann die wäßrige Emulsion auf 130°C erhitzt und während 3 h bei dieser Temperatur gehalten. Danach wurde eine Probe entnommen und analysiert. Es lag eine stabile wäßrige Polymerisatdispersion vor, die in Tabelle 2 charakterisiert ist. Schließlich wurden in den Druckkessel wie im Vergleichsbeispiel 57,59 g Acrylnitril, 29,35 g Styrol und 2,17 g Emulgatorlösung 1 gegeben und das Gemisch weitere 4 h bei 130°C unter entsprechendem Überdruck gerührt. Dann wurde das Reaktionsgemisch auf 25°C abgekühlt. Es wurde eine stabile wäßrige Polymerisatdispersion erhalten, die in Tabelle 2 charakterisiert ist.

Tabelle 2

Polymerisations-dauer (h)	Feststoff-gehalt (Gew.-%)	$\bar{d}_z$ (nm)	Glasüber-gangstemp. [°C]	$\bar{M}_w$	PDI
3	5,4	192	93,8	62800	1,55
7	12	214	87,4	187500	1,97

Beispiel 2

0,12 g TEMPO, 0,09 g Benzoylperoxidhydrat (25 Gew.-% Wasser), 96,51 g Styrol, 4,83 g Hexadekan, 2,54 g Emulgatorlösung 1 und 716 g Wasser wurden unter Rühren vermischt. Anschließend wurde das erhaltene Gemisch durch Anwendung von Ultraschall (Branson Sonifier II 450) zu einer wäßrigen Emulsion mit $\bar{d}_z$ = 188 nm homogenisiert. Anschließend wurde die erhaltene wäßrige Emulsion in einen gerührten 3 l-Druckkessel gegeben. Mittels molekularem Stickstoff wurde in selbigem ein Vordruck von 5 bar eingestellt und dann die wäßrige Emulsion auf 130°C erhitzt und während 3 h bei dieser Temperatur gehalten. Dann wurden in den Druckkessel 57,59 g Acrylnitril, 29,35 g Styrol und 2,17 g Emulgatorlösung 1 gegeben und das Gemisch weitere 4 h bei 130°C unter entsprechendem Überdruck gerührt. Dann wurde das Reaktionsgemisch auf 25°C abgekühlt. Es wurde eine stabile wäßrige Polymerisatdispersion erhalten, die in Tabelle 3 charakterisiert ist. Zusätzlich weist Tabelle 3 das Ergebins der Analyse an verschiedenen als Funktion der Polymerisationsdauer entnommenen Proben aus.

Tabelle 3

Polymerisationsdauer (h)	Feststoffgehalt (Gew.-%)	$\bar{d}_z$ (nm)	M_w	PDI
1	0,7	272	-	-
2	2,6	287	-	-
3	3,5	297	-	-
4	7,3	387	40830	1,35
5	8,7	414	87270	1,53
6	11,4	457	112300	1,64
7	11,5	484	138800	1,75

Beispiel 3

33 g des N-Oxyl-Radikalbildners A wurden mit 165 g Styrol, 7,07 g einer 35 Gew.-%igen wäßrigen Lösung des Natriumsalzes das Schwefelsäurehalbesters von ethoxyliertem Nonylphenol [EO-Grad: 25] (Emulphor® NPS der BASF Aktiengesellschaft, Emulgatorlösung 2),

1,65 g einer 50 Gew.-%igen wäßrigen Lösung des Natriumsalzes des Dioctylesters der Sulfobernsteinsäure (Lumiten® I-RA der BASF Aktiengesellschaft, Emulgatorlösung 3) und 800 g Wasser unter Rühren vermischt. Anschließend wurde das erhaltene Gemisch durch Anwendung von Ultraschall (Branson Sonifier II 450) zu einer wäßrigen Emulsion mit $\overline{d}_z$ = 185 nm homogenisiert. Anschließend wurde die erhaltene wäßrige Emulsion in einen gerührten 3-l-Druckkessel gegeben. Mittels molekularem Stickstoff wurde in selbigem ein Vordruck von 1 bar eingestellt und dann die wäßrige Emulsion auf 130°C erhitzt und während 24 h bei dieser Temperatur gehalten. Danach wurde das Reaktionsgemisch auf 25°C abgekühlt. Es wurde eine stabile wäßrige Polymerisatdispersion erhalten, die in Tabelle 4 charakterisiert ist. Zusätzlich weist Tabelle 4 das Ergebnis der Analyse an verschiedenen als Funktion der Polymerisationsdauer entnommenen Proben aus.

Tabelle 4

Polymerisationsdauer (h)	Feststoffgehalt (Gew.-%)	$\overline{d}_z$ (nm)	$\overline{M}_w$	PDI
1	3,3	189	32466	1,58
2	3,5	189	-	-
3	4,3	190	-	-
4	6,1	197	-	-
5	7,4	205	65573	1,65
6	8,7	206	76728	1,72
7	10,2	220	-	-
7,5	10,6	220	92649	1,80
24	13,1	225	153180	2,09

Vergleichsbeispiel

Wie Beispeil 3, anstelle des N-Oxyl-Radikalbildners A wurden jedoch 33 g Polystyrol verwendet, die durch anionische Polymerisation mittels n-Butyllithium in Cyclohexan in an sich bekannter Weise hergestellt wurden ($\overline{M}_w$=45350, $\overline{M}_w/\overline{M}_n$=1,15). Bereits nach 2 h Polymerisationsdauer betrug der PDI 2,53 bei $\overline{M}_w$= 111930. Nach 7 h Polymerisationsdauer betrug der PDI 4,11.

Beispiel 4

16,4 g des N-Oxyl-Radikalbildners A wurden mit 41 g Styrol, 41 g n-Butylacrylat, 2,05 g Emulgatorlösung 1 und 400 g Wasser unter Rühren vermischt. Anschließend wurde das Gemisch durch Anwendung von Ultraschall (Branson Sonifier II 450) zu einer wäßrigen Emulsion mit $\overline{d}_z$ = 205 nm homogenisiert. Anschließend wurde die

erhaltene wäßrige Emulsion in einem gerührten 3 l-Druckkessel gegeben und dort mit 485 g Wasser verdünnt. Mittles molekularem Stickstoff wurde im Druckkessel ein Vordruck von 1 bar eingestellt und dann die wäßrige Emulsion auf 130°C erhitzt und während 25 h bei dieser Temperatur gehalten. Danach wurde das Reaktionsgemisch auf 25°C abgekühlt. Es wurde eine stabile wäßrige Polymerisatdispersion erhalten, die in Tabelle 5 charakterisiert ist. Zusätzlich weist Tabelle 5 das Ergebnis der Analyse an verschiedenen als Funktion der Polymerisationsdauer entnommenen Proben aus.

Tabelle 5

Polymerisationsdauer [h]	Feststoffgehalt (Gew.-%)	$\overline{d}_z$ (nm)	$\overline{M}_w$	PDI
3	2,6	-	46050	1,64
18	6,6	-	141800	2,66
25	7,1	213	153900	2,79

Beispiel 5

16,4 g des N-Oxyl-Radikalbildners A wurden mit 82 g Vinyltoluol, 2,05 g Emulgatorlösung 1 und 400 g Wasser unter Rühren vermischt. Anschließend wurde das Gemisch durch Anwendung von Ultraschall (Branson Sonifier II 450) zu einer wäßrigen Emulsion mit $\overline{d}_z$ = 194 nm homogenisiert. Anschließend wurde die erhaltene wäßrige Emulsion in einen gerührten 3 l-Druckkessel gegeben und dort mit 485 g Wasser verdünnt. Mittles molekularem Stickstoff wurde im Druckkessel ein Vordruck von 2 bar eingestellt und dann die wäßrige Emulsion auf 124°C erhitzt und während 42 h bei dieser Temperatur gehalten. Danach wurde das Reaktionsgemisch auf 25°C abgekühlt. Es wurde eine stabile wäßrige Polymerisatdispersion erhalten, die in Tabelle 6 charakterisiert ist. Zusätzlich weist Tabelle 6 das Ergebnis der Analyse an verschiedenen als Funktion der Polymerisationsdauer entnommenen Proben aus.

Tabelle 6

Polymerisationsdauer [h]	Feststoffgehalt (Gew.-%)	$\overline{d}_z$ (nm)	$\overline{M}_w$	PDI
1	2,3	-	-	-
18	5,6	-	-	-
22	6,9	-	-	-
25	7,2	-	-	-
42	8,5	269	140000	2,24

Beispiel 6

16,4 g des N-Oxyl-Radikalbildners B wurden mit 24,6 g Styrol, 55,76 g n-Butylacrylat, 1,64 g Dicyclopentadienylacrylat, 2,05 g Emulgatorlösung 1 und 400 g Wasser unter Rühren vermischt. Anschließend wurde das Gemisch durch Anwendung von Ultraschall (Branson Sonifier II 450) zu einer wäßrigen Emulsion mit $\overline{d}_z$ = 171 nm homogenisiert. Anschließend wurde die erhaltene wäßrige Emulsion in einen gerührten 3 l-Druckkessel gegeben und dort mit 485 g Wasser verdünnt. Mittles molekularem Stickstoff wurde im Druckkessel ein Vordruck von 2 bar eingestellt und dann die wäßrige Emulsion auf 130°C erhitzt und während 24 h bei dieser Temperatur gehalten. Danach wurde das Reaktionsgemisch auf 25°C abgekühlt. Es wurde eine stabile wäßrige Polymerisatdispersion erhalten, die in Tabelle 7 charakterisiert ist. Zusätzlich weist Tabelle 7 das Ergebnis der Analyse an verschiedenen als Funktion der Polymerisationsdauer entnommenen Proben aus.

Tabelle 7

Polymerisationsdauer [h]	Feststoffgehalt (Gew.-%)	$\overline{d}_z$ (nm)	Glasübergangstemperatur [°C]	$\overline{M}_w$	PDI
3	3,8		9,85	129500	2,37
16	4,6		-	141100	2,79
24	5,1	212	-	Bestimmung wegen zu starker Vernetzung nicht mehr möglich	

Beispiel 7

16,4 g des N-Oxyl-Radikalbildners A wurden mit 82 g Styrol, 2,05 g Emulgatorlösung 1 und 400 g Wasser unter Rühren vermischt. Anschließend wurde das Gemisch durch Anwendung von Ultraschall (Branson Sonifier II 450) zu einer wäßrigen Emulsion mit $\overline{d}_z$ = 211 nm homogenisiert. Anschließend wurde die erhaltene wäßrige Emulsion in einen gerührten 3 l-Druckkessel gegeben und dort mit 485 g Wasser verdünnt. Mittles molekularem Stickstoff wurde im Druckkessel ein Vordruck von 1 bar eingestellt und dann die wäßrige Emulsion auf 130°C erhitzt und während 6 h bei dieser Temperatur gehalten. Im Anschluß daran wurden 38 g Butadien in den Druckkessel gegeben und die Polymerisation weitere 21 h bei 130°C und dem entsprechenden Überdruck fortgesetzt. Danach wurde das Reaktionsgemisch auf 25°C abgekühlt. Es wurde eine stabile wäßrige Polymerisatdispersion erhalten, die in Tabelle 8 charakterisiert ist. Zusätzlich weist Tabelle 8 das Ergebnis der Ana-

lyse an einer nach 6 h entnommenen Probe aus. TEM-Aufnamen an mit OsO_4 kontrastierten Schnitten des Films der resultierenden wäßrigen Polymerisatdispersion weisen innerhalb der dispergierten Polymerisatteilchen die erwartete Block-Copolymerisatbildung aus.

Tabelle 8

Polymerisationsdauer [h]	Feststoffgehalt (Gew.-%)	$\overline{d}_z$ (nm)	Glasübergangstemperatur [°C]	$\overline{M}_w$	PDI
6	5,4	240	97,8	92101	1,76
27	7,0	260	8,6//84,4	259840	3,86

Beispiel 8

11,3 g des N-Oxyl-Radikalbildners B wurden mit 56,50 g Styrol, 1,51 g Emulgatorlösung 1 und 275,4 g Wasser unter Rühren vermischt. Anschließend wurde das Gemisch durch Anwendung von Ultraschall (Branson Sonifier II 450) zu einer wäßrigen Emulsion mit $\overline{d}_z$ = 229 nm homogenisiert. Anschließend wurde die erhaltene wäßrige Emulsion in einen gerührten 3 l-Druckkessel gegeben und mittels molekularem Stickstoff in selbigem ein Vordruck von 2 bar eingestellt. Danach wurde die wäßrige Emulsion auf 130°C erhitzt und 4 h bei dieser Temperatur gehalten. Anschließend wurden 38 g Butadien in den Druckkessel gegeben und die Polymerisation weitere 20 h bei 130°C und dem entsprechenden Überdruck fortgesetzt. Danach wurde das Reaktionsgemisch auf 25°C abgekühlt. Es wurde eine stabile wäßrige Polymerisatdispersion erhalten, die in Tabelle 9 charakterisiert ist. Zusätzlich weist Tabelle 9 das Ergebnis der Analysen an nach 4 h und 7 h Polymerisationsdauer entnommenen Proben aus.

Tabelle 9

Polymerisationsdauer [h]	Feststoffgehalt (Gew.-%)	$\overline{d}_z$ (nm)	Glasübergangstemperatur [°C]	$\overline{M}_w$	PDI
4	4,7	-	103,6	63290	1,43
7	5,3	-	84,8	75840	1,51
24	5,8	268	74,6	127200	2,00

Beispiel 9

11,3 g des N-Oxyl-Radikalbildners B wurden mit 56,50 g Styrol, 1,41 g Emulgatorlösung 1 und 275,4 g Wasser unter Rühren vermischt. Anschließend wurde das Gemisch durch Anwendung von Ultra-

schall (Branson Sonifier II 450) zu einer wäßrigen Emulsion mit $\overline{d}_z$ = 229 nm homogenisiert.

Danach wurde die erhaltene wäßrige Emulsion in einen gerührten 3 1-Druckkessel gegeben und mittels molekularem Stickstoff in selbigem ein Vordruck von 2 bar eingestellt. Dann wurde die wäßrige Emulsion auf 130°C erhitzt und 4 h bei dieser Temperatur gehalten. Danach wurden 53 g Butadien in den Druckkessel geben und die Polymerisation weitere 20 h bei 130°C und dem entsprechenden Überdruck fortgesetzt. Dann wurde mittels molekularem Stickstoff ein Druck von 10 bar eingestellt und anschließend auf 4 bar entspannt (dieser Vorgang wurde 9mal wiederholt). Danach wurden 80 g Styrol in den Druckkessel gegeben und die Polymerisation für weitere 4 h bei 130°C und einem Vordruck von 2 bar entsprechenden Überdruck fortgesetzt. Dann wurde das Reaktionsgemisch auf 25°C abgekühlt.

Es wurde eine stabile wäßrige Polymerisatdispersion erhalten, die in Tabelle 10 charakterisiert ist.

Zusätzlich weist Tabelle 10 das Analyseergebnis nach verschiedenen Polymerisationsdauern aus.

Tabelle 10

Polymerisationsdauer [h]	Feststoffgehalt (Gew.-%)	$\overline{d}_z$ (nm)	Glasübergangstemperatur [°C]	$\overline{M}_w$	PDI
3,5	3,9	148	84,9	64 920	1,50
6,5	4,6	220	64,8	83 060	1,61
23,5	6,7	234	64,8	-	-
27,5	9,1	258	71,5	366 500	3,88

Der Film der erhaltenen wäßrigen Polymerisatdispersion war in Tetrahydrofuran vollständig löslich, was einen allenfalls geringen Vernetzungsgrad auswies.

Beispiel 10

16,4 g des N-Oxyl-Radikalbildners B wurden mit 82 g Styrol, 2,05 g Emulgatorlösung 1 und 400 g Wasser unter Rühren vermischt. Anschließend wurde das Gemisch durch Anwendung von Ultraschall (Branson Sonifier II 450) zu einer wäßrigen Emulsion mit $\overline{d}_z$ = 231 nm homogenisiert. Die erhaltene wäßrige Emulsion wurde in einen gerührten 3 1-Druckkessel gegeben und in selbigem mit 485 g Wasser verdünnt. Dann wurde im Druckkessel mittels molekularem Stickstoff ein Vordruck von 1 bar eingestellt und die wäßrige

Emulsion auf 130°C erhitzt und 4 h bei dieser Temperatur gehalten. Danach wurden 38 g n-Butylacrylat in den Druckkessel gegeben und die Polymerisation für weitere 2 h bei 130°C und dem entsprechenden Überdruck fortgesetzt. Abschließend wurde das Reaktionsgemisch auf 25°C abgekühlt. Es wurde eine stabile wäßrige Polymerisatdispersion erhalten, die in Tabelle 11 charakterisiert ist. Zusätzlich weist Tabelle 11 das Analysenergebnis nach verschiedenen Polymerisationsdauern aus.

Tabelle 11

Polymerisationsdauer [h]	Feststoffgehalt (Gew.-%)	$\overline{d}_z$ (nm)	Glasübergangstemperatur [°C]	$\overline{M}_w$	PDI
4	4,0	-	103,6	68620	1,38
5	-	-	98	71730	1,41
24	5,3	255	90,8//26,8	128700	1,89

Beispiel 11

40 g des N-Oxyl-Radikalbildners B wurden mit 93 g Styrol, 2,66 g Emulgatorlösung 1 und 645,1 g Wasser unter Rühren vermischt. Anschließend wurde das Gemisch durch Anwendung von Ultraschall (Branson Sonifier II 450) zu einer wäßrigen Emulsion mit $\overline{d}_z$ = 200 nm homogenisiert. Die erhaltene wäßrige Emulsion wurde in einen gerührten 3 l-Druckkessel gegeben und in selbigem mit molekularem Stickstoff ein Vordruck von 5 bar eingestellt. Dann wurde die wäßrige Emulsion auf 130°C erhitzt und 2 h bei dieser Temperatur gehalten. Anschließend wurden 118 g n-Butylacrylat, 20,05 g Styrol und 2,76 g Emulgatorlösung 1 ins Druckgefäß gegeben und die Polymerisation für weitere 4 h bei 130°C und dem entsprechenden Überdruck fortgesetzt. Abschließend wurde das Reaktionsgemisch auf 25°C abgekühlt. Es wurde eine stabile wäßrige Polymerisatdispersion erhalten, die in Tabelle 12 charakterisiert ist. Zusätzlich weist Tabelle 12 das Analyseergebnis nach 2 h Polymerisationsdauer aus.

Tabelle 12

Polymerisationsdauer [h]	Feststoffgehalt (Gew.-%)	$\overline{d}_z$ (nm)	Glasübergangstemperatur [°C]	$\overline{M}_w$	PDI
2	4,5	223	102	48720	1,41
6	7,6	253	19,5//88,1	91340	1,71

Beispiel 12

35,55 g des N-Oxyl-Radikalbildners B wurden mit 82,65 g Styrol, 2,96 g Emulgatorlösung 1 und 572,15 g Wasser unter Rühren vermischt. Anschließend wurde das Gemisch durch Anwendung von Ultraschall (Branson Sonifier II 450) zu einer wäßrigen Emulsion mit $\overline{d}_z$ = 212 nm homogenisiert. Die erhaltene wäßrige Emulsion wurde in einen gerührten 3-l-Druckkessel gegeben und in selbigem mit molekularem Stickstoff ein Vordruck von 5 bar eingestellt. Dann wurde die wäßrige Emulsion auf 130°C erhitzt und 3 h bei dieser Temperatur gehalten. Anschließend wurden 104,9 g n-Butylacrylat, 17,82 g Styrol und 3,07 g Emulgatorlösung 1 ins Druckgefäß gegeben und die Polymerisation für weitere 4 h bei 130°C und dem entsprechenden Überdruck fortgesetzt. Dann wurde eine Lösung von 0,45 g Natriumperoxodisulfat in 15 g Wasser ins Druckgefäß gegeben und 1,5 h bei 130°C und dem entsprechenden Überdruck nachpolymerisiert. Abschließend wurde das Reaktionsgemisch auf 25°C abgekühlt. Es wurde eine stabile wäßrige Polymerisatdispersion erhalten, die in Tabelle 13 charakterisiert ist und einen mittels Gaschromatographie bestimmten Restmonomerengehalt von < 100 Gew.-ppm aufwies, was einen nahezu quantitativen Polymerisationsumsatz anzeigte. Zusätzlich weist Tabelle 13 das Analysenergebnis nach 3 und 7 Stunden Polymerisationsdauer aus (während nach 7 h Polymerisationsdauer die Molekulargewichtsverteilung noch monomodal war, war sie nach 8,5 h bimodal, mit einem ersten Maximum bei etwa 90000 g/mol und einem zweiten Maximum bei etwa 600000 g/mol).

Tabelle 13

Polymerisationsdauer [h]	Feststoffgehalt (Gew.-%)	$\overline{d}_z$ (nm)	Glasübergangstemperatur [°C]	$\overline{M}_w$	PDI
3	10,3	271	97,3	51750	1,42
7	13,9	269	16,7//87,8	86370	1,68
8,5	18,5	265	14,3//84,6	153820	2,72

Patentansprüche

1. Verfahren der radikalisch initiierten wäßrigen Emulsionspolymerisation zur Herstellung einer wäßrigen Polymerisatdispersion, bei dem man wenigstens eine ethylenisch ungesättigte Gruppe aufweisende Verbindungen mittels Dispergiermittel in wäßrigem Medium emulgiert und im Beisein eines stabilen N-Oxyl-Radikals radikalisch polymerisiert, dadurch gekennzeichnet, daß man aus einem Gemisch, umfassend

 a) die wenigstens eine ethylenisch ungesättigte Gruppe aufweisenden Verbindungen, wenigstens einen radikalischen Polymerisationsinitiator und wenigstens ein stabiles N-Oxyl-Radikal,

 oder

 b) die wenigstens eine ethylenisch ungesättigte Gruppe aufweisenden Verbindungen und wenigstens eine Verbindung, die unter der Einwirkung von Wärme in ein stabiles N-Oxyl-Radikal und in einen die Polymerisation initiierenden radikalischen Partner zerfällt,

 eine wäßrige Emulsion erzeugt, deren disperse Phase hauptsächlich aus Tröpfchen eines Durchmessers ≤ 500 nm besteht, und die wäßrige Emulsion durch Temperaturerhöhung polymerisiert.

2. Wäßrige Polymerisatdispersion erhältlich nach einem Verfahren gemäß Anspruch 1.

INTERNATIONAL SEARCH REPORT

Intern ..al Application No
PCT/EP 98/03697

A. CLASSIFICATION OF SUBJECT MATTER
IPC 6 C08F4/00 C08F2/22

According to International Patent Classification (IPC) or to both national classification and IPC

B. FIELDS SEARCHED

Minimum documentation searched (classification system followed by classification symbols)
IPC 6 C08F

Documentation searched other than minimum documentation to the extent that such documents are included in the fields searched

Electronic data base consulted during the international search (name of data base and, where practical, search terms used)

C. DOCUMENTS CONSIDERED TO BE RELEVANT

Category °	Citation of document, with indication, where appropriate, of the relevant passages	Relevant to claim No.
A	US 5 322 912 A (M. GEORGES) 21 June 1994 cited in the application	
A	US 4 581 429 A (D. SOLOMON) 8 April 1986 cited in the application	

☐ Further documents are listed in the continuation of box C.

☒ Patent family members are listed in annex.

° Special categories of cited documents :

"A" document defining the general state of the art which is not considered to be of particular relevance

"E" earlier document but published on or after the international filing date

"L" document which may throw doubts on priority claim(s) or which is cited to establish the publication date of another citation or other special reason (as specified)

"O" document referring to an oral disclosure, use, exhibition or other means

"P" document published prior to the international filing date but later than the priority date claimed

"T" later document published after the international filing date or priority date and not in conflict with the application but cited to understand the principle or theory underlying the invention

"X" document of particular relevance; the claimed invention cannot be considered novel or cannot be considered to involve an inventive step when the document is taken alone

"Y" document of particular relevance; the claimed invention cannot be considered to involve an inventive step when the document is combined with one or more other such documents, such combination being obvious to a person skilled in the art.

"&" document member of the same patent family

Date of the actual completion of the international search	Date of mailing of the international search report
29 October 1998	09/11/1998

Name and mailing address of the ISA	Authorized officer
European Patent Office, P.B. 5818 Patentlaan 2 NL - 2280 HV Rijswijk Tel. (+31-70) 340-2040, Tx. 31 651 epo nl, Fax: (+31-70) 340-3016	Cauwenberg, C

1

Form PCT/ISA/210 (second sheet) (July 1992)

INTERNATIONAL SEARCH REPORT

Information on patent family members

Interr. nal Application No
PCT/EP 98/03697

Patent document cited in search report	Publication date	Patent family member(s)	Publication date
US 5322912 A	21-06-1994	AU 5295593 A	08-06-1994
		BR 9305751 A	28-01-1997
		CA 2126670 A,C	26-05-1994
		CN 1087349 A	01-06-1994
		EP 0621878 A	02-11-1994
		JP 6199916 A	19-07-1994
		MX 9307085 A	30-06-1994
		WO 9411412 A	26-05-1994
		US 5401804 A	28-03-1995
		US 5549998 A	27-08-1996
US 4581429 A	08-04-1986	AU 571240 B	14-04-1988
		DE 3486145 A	17-06-1993
		EP 0135280 A	27-03-1985
		JP 1797643 C	28-10-1993
		JP 5006537 B	26-01-1993
		JP 60089452 A	20-05-1985
		AU 3037884 A	17-01-1985

INTERNATIONALER RECHERCHENBERICHT

Intern ales Aktenzeichen
PCT/EP 98/03697

A. KLASSIFIZIERUNG DES ANMELDUNGSGEGENSTANDES
IPK 6 C08F4/00 C08F2/22

Nach der Internationalen Patentklassifikation (IPK) oder nach der nationalen Klassifikation und der IPK

B. RECHERCHIERTE GEBIETE

Recherchierter Mindestprüfstoff (Klassifikationssystem und Klassifikationssymbole)
IPK 6 C08F

Recherchierte aber nicht zum Mindestprüfstoff gehörende Veröffentlichungen, soweit diese unter die recherchierten Gebiete fallen

Während der internationalen Recherche konsultierte elektronische Datenbank (Name der Datenbank und evtl. verwendete Suchbegriffe)

C. ALS WESENTLICH ANGESEHENE UNTERLAGEN

Kategorie°	Bezeichnung der Veröffentlichung, soweit erforderlich unter Angabe der in Betracht kommenden Teile	Betr. Anspruch Nr.
A	US 5 322 912 A (M. GEORGES) 21. Juni 1994 in der Anmeldung erwähnt ---	
A	US 4 581 429 A (D. SOLOMON) 8. April 1986 in der Anmeldung erwähnt -----	

☐ Weitere Veröffentlichungen sind der Fortsetzung von Feld C zu entnehmen

☒ Siehe Anhang Patentfamilie

° Besondere Kategorien von angegebenen Veröffentlichungen :
"A" Veröffentlichung, die den allgemeinen Stand der Technik definiert, aber nicht als besonders bedeutsam anzusehen ist
"E" älteres Dokument, das jedoch erst am oder nach dem internationalen Anmeldedatum veröffentlicht worden ist
"L" Veröffentlichung, die geeignet ist, einen Prioritätsanspruch zweifelhaft erscheinen zu lassen, oder durch die das Veröffentlichungsdatum einer anderen im Recherchenbericht genannten Veröffentlichung belegt werden soll oder die aus einem anderen besonderen Grund angegeben ist (wie ausgeführt)
"O" Veröffentlichung, die sich auf eine mündliche Offenbarung, eine Benutzung, eine Ausstellung oder andere Maßnahmen bezieht
"P" Veröffentlichung, die vor dem internationalen Anmeldedatum, aber nach dem beanspruchten Prioritätsdatum veröffentlicht worden ist
"T" Spätere Veröffentlichung, die nach dem internationalen Anmeldedatum oder dem Prioritätsdatum veröffentlicht worden ist und mit der Anmeldung nicht kollidiert, sondern nur zum Verständnis des der Erfindung zugrundeliegenden Prinzips oder der ihr zugrundeliegenden Theorie angegeben ist
"X" Veröffentlichung von besonderer Bedeutung; die beanspruchte Erfindung kann allein aufgrund dieser Veröffentlichung nicht als neu oder auf erfinderischer Tätigkeit beruhend betrachtet werden
"Y" Veröffentlichung von besonderer Bedeutung; die beanspruchte Erfindung kann nicht als auf erfinderischer Tätigkeit beruhend betrachtet werden, wenn die Veröffentlichung mit einer oder mehreren anderen Veröffentlichungen dieser Kategorie in Verbindung gebracht wird und diese Verbindung für einen Fachmann naheliegend ist
"&" Veröffentlichung, die Mitglied derselben Patentfamilie ist

Datum des Abschlusses der internationalen Recherche	Absendedatum des internationalen Recherchenberichts
29. Oktober 1998	09/11/1998

Name und Postanschrift der Internationalen Recherchenbehörde	Bevollmächtigter Bediensteter
Europäisches Patentamt, P.B. 5818 Patentlaan 2 NL - 2280 HV Rijswijk Tel. (+31-70) 340-2040, Tx. 31 651 epo nl, Fax: (+31-70) 340-3016	Cauwenberg, C

1

INTERNATIONALER RECHERCHENBERICHT

Angaben zu Veröffentlichungen, die zur selben Patentfamilie gehören

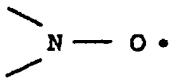
Intern ales Aktenzeichen
PCT/EP 98/03697

Im Recherchenbericht angeführtes Patentdokument	Datum der Veröffentlichung	Mitglied(er) der Patentfamilie	Datum der Veröffentlichung
US 5322912 A	21-06-1994	AU 5295593 A	08-06-1994
		BR 9305751 A	28-01-1997
		CA 2126670 A,C	26-05-1994
		CN 1087349 A	01-06-1994
		EP 0621878 A	02-11-1994
		JP 6199916 A	19-07-1994
		MX 9307085 A	30-06-1994
		WO 9411412 A	26-05-1994
		US 5401804 A	28-03-1995
		US 5549998 A	27-08-1996
US 4581429 A	08-04-1986	AU 571240 B	14-04-1988
		DE 3486145 A	17-06-1993
		EP 0135280 A	27-03-1985
		JP 1797643 C	28-10-1993
		JP 5006537 B	26-01-1993
		JP 60089452 A	20-05-1985
		AU 3037884 A	17-01-1985

Process for aqueous emulsion polymerization initiated by free radicals for producing an aqueous polymer dispersion

Description

The invention in question involves a process for aqueous emulsion polymerization initiated by free radicals for producing an aqueous polymer dispersion, in which one emulsifies compounds having at least one ethylene-unsaturated group (monomers) by means of a dispersant in aqueous medium and polymerizes them by means of a radical polymerization initiator in the presence of an N-oxyl radical (a compound having at least one



group) derived from a secondary amine, which has no hydrogen atoms on the α-C atoms (i.e., the N-oxyl groups are derived from corresponding secondary amino groups), with formation of an aqueous polymer dispersion. In this document the above-mentioned N-oxyl radicals will be referred to as stable N-oxyl radicals.

Aqueous polymer dispersions are fluid systems which contain polymer particles in stable (storage stability as a rule ≥ 24 h, normally ≥ 2-3 days, usually ≥ 1 week) disperse distribution as a disperse phase in an aqueous dispersant. As a rule the average diameter of the polymer particles is 0.01 to 1 μm.

Just like polymer solutions upon evaporation of the solvent, aqueous polymer dispersions upon evaporation of the aqueous dispersant have the property of forming polymer films, for which reason aqueous polymer dispersions are used in many ways as binding agents, e.g., for paints or pastes for coating leather.

However, the dispersedly distributed polymer is also frequently separated via coagulation and used as a component in polymer blends for modifying the mechanical properties. For this purpose the polymer separated from the aqueous polymer dispersion is extruded, for example with other thermoplastics and optionally the conventional additives such as dyes, pigments, lubricants, stabilizers or fillers.

Aqueous polymer dispersions are usually produced via aqueous emulsion polymerization initiated by free radicals of compounds having at least one ethylene-unsaturated group at temperatures below 100°C. In such a process the monomers to be polymerized, which are predominantly only slightly water-soluble, are emulsified without greater expenditure, e.g., via conventional stirring, with addition of a dispersant in the aqueous medium and polymerized via the action of radical polymerization initiators.

The radical polymerization initiators are typically water-soluble peroxides, hydroperoxides and/or azo compounds which, above a certain temperature, which is as a rule ≤ 100°C, break down into reactive free radicals which initiate the polymerization.

The term emulsion indicates that the monomers and the water are present as a system of two only slightly mutually soluble liquids, in which the liquids are present in more or less fine distribution. The term aqueous emulsion indicates that the aqueous phase is the continuous phase. Producing an aqueous monomer emulsion normally requires the addition of dispersants (e.g., Ullmanns Encyklopädie der technischen Chemie, vol. 10, 4th edition, Verlag Chemie, Weinheim (1975), p. 449), which inhibit the immediate combination of two coincidentally colliding monomer droplets and ensure the stability of the resulting aqueous polymer dispersion.

As a result of the low distribution expenditure, the aqueous monomer emulsion used in free-radical aqueous emulsion polymerization typically consists primarily of monomer droplets having a diameter > 1 µm.

Like all polymerizations initiated by free-radicals of compounds having at least one ethylene-unsaturated group, the process of aqueous emulsion polymerization initiated by free radicals also has the drawback that the molecular weight of the polymer chains does not normally increase with the polymerization conversion and that the polymer chains of the resulting polymer have as a rule no uniform molecular weight; i.e., the obtained polymer is not monodisperse with regard to the property molecular weight, but typically has a polydispersity index PDI in this connection of ≥ 2 (PDI = $\overline{M}_w / \overline{M}_n$, in which $\overline{M}_w$ = mean molecular weight by weight and = $\overline{M}_n$ mean molecular weight by number), which is attributed in particular to chain-terminating reactions as a result of an irreversible combination of growing free radical polymer chain ends.

A further drawback of aqueous emulsion polymerization initiated by free radicals is the fact that a change carried out during the polymerization in the monomers to be polymerized does not as a rule result in segmented copolymers (block polymers) but in the normal case results in dispersed nucleus-shell polymer particles whose nucleus is built up from one type of monomer and whose shell is built up from the other, nucleus and shell being essentially not bonded chemically but merely physically to each other.

It is known from TRIP vol. 4, no. 6, June 1996, p. 183 ff., US-A 5,322,912, WO 96/24620, US-A 4,581,429, US-A 5,412,047, EP-A 135 280 and also from the older application DE-A 19602539 that carrying out polymerizations initiated by free radicals at temperatures above 100°C in the presence of a stable (essentially noninitiating) N-oxyl radical makes possible a certain control of the polymerization initiated by free radicals.

The underlying mechanism of action is presumably based on the fact that the stable N-oxyl radicals do not terminate reactive radical ends of a growing polymer chain at increased temperatures irreversibly, but merely temporarily block them. This results in a reduction of the stationary concentration of growing free radical polymer chain ends, which reduces the possibility of an irreversible termination of the chain growth via a combination of two growing polymer chain ends. On the average this results in polymer chains growing with the polymerization conversion (in the ideal case linearly). This is dependent on a mean molecular weight of the formed polymer having a polydispersity index of 1, which molecular weight grows with the polymerization conversion (in the ideal case linearly).

In accordance with US-A 5,322,912, column 10, line 65 ff., an emulsion is also suitable as a reaction medium for such a controlled polymerization initiated by free radicals. US-A 5,322,912 does not provide more detailed information on carrying out such an emulsion polymerization initiated by free radicals. The same holds true for DE-A 19602539. US-A 5,412,047 recommends in column 18, lines 54 ff. for the case in which the polymerization initiated by free radicals takes place in a multiphase system, as is the case with aqueous emulsion polymerization initiated by free radicals, merely that stable N-oxyl radicals be used, which have an especially low solubility in water.

The availability of a controlled aqueous emulsion polymerization initiated by free radicals to be carried out in a simple manner for producing an aqueous polymer dispersion would be an advantage in so far as it would make possible a controlled setting of the molecular weight of the resulting polymer present in disperse distribution. The molecular weight determines e.g. cohesion and adhesion of the resulting film of the aqueous polymer dispersion. As a rule the cohesion increases with increasing molecular weight; a decreasing molecular weight promotes as a rule the surface tackiness of the film. Such an availability further offers direct access to aqueous dispersions or made-to-order block copolymers, since the free radical polymer chain ends are not destroyed via combination, but are merely reversibly blocked; i.e., after a first type of monomer is expended, the polymerization can be continued by adding other types of monomers.

In Macromolecules 1997, 30, pp. 324-326 it is recommended that when producing an aqueous polymer dispersion via controlled, initiated aqueous emulsion polymerization the polymerization should be realized in that one places a patterned aqueous polymer dispersion (a so-called seed latex) in a polymerization vessel and adds to the pattern the monomers to be polymerized as well as a hydrophobic compound, which under the effect of heat breaks down into a stable N-oxyl radical and a free radical partner which initiates the polymerization. One then allows the reaction mixture to stand at room temperature to make possible the diffusion of both the monomers to be polymerized and the hydrophobic compound into the seed polymer particles (swelling). After swelling has taken place, the polymerization is carried out by raising the temperature (> 100°C) under hyperbaric pressure. The drawback of this method is that it requires the preparation in advance of the comparatively complex hydrophobic compound and also of the extremely slow swelling process. Furthermore, it unalterably requires the preparation in advance of a seed latex.

It was therefore the purpose of the invention in question to make available a method for a controlled aqueous emulsion polymerization initiated by free radicals, which can be carried out more advantageously, for producing aqueous polymer dispersions.

Accordingly, a process for aqueous emulsion polymerization initiated by free radicals for producing an aqueous polymer dispersion was found, in which one emulsifies a compound having at least one ethylene-unsaturated group by means of a dispersant in aqueous medium and radical-polymerizes it in the presence of a stable N-oxyl radical, which is characterized in that one produces an aqueous emulsion from a mixture comprising

a) the compounds having at least one ethylene-unsaturated group, at least one free radical polymerization initiator and at least one stable N-oxyl radical,

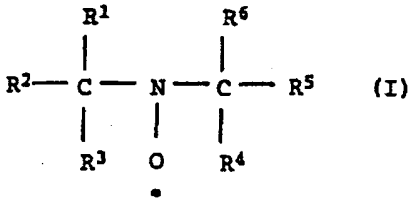
or

b) the compounds having at least one ethylene-unsaturated group and at least one compound which breaks down under the action of heat to a stable N-oxyl radical and to a free radical partner which initiates the polymerization,

whose disperse phase consists primarily of droplets having a diameter ≤ 500 nm, and polymerizes the aqueous emulsion by raising the temperature.

Suitable stable N-oxyl radicals in accordance with the invention are all such radicals mentioned in EP-A 135 280, the older application DE-A 19651307, US-A 5,322,912, US-A 4,581,429, WO 96/24620, US-A 5,412,047 as well as the older application DE-A 19602539.

Such suitable stable N-oxyl radicals derived from a secondary amine are , e.g., those of general formula I



(I)

in which

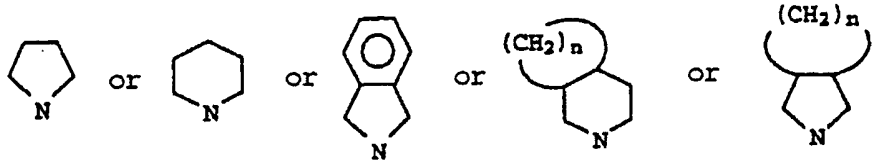
R^1, R^2, R^5 and R^6 = the same or different straight-chain or branched alkyl groups, optionally substituted, and

R^3 and R^4 = the same or different straight-chain or branched alkyl groups, optionally substituted, or

R^3CNCR^4 = a cyclic structure, optionally substituted.

Compounds suitable as compound I are those mentioned in EP-A 135 280, the older application DE-A 19651307, US-A 5,322,912, US-A 5,412,047, US-A 4,581,429, DE-A 16 18 141, CN-A 1052847, US-A 4,670,131, US-A 5,322,960 as well as the older application DE-A 19602539.

Examples of such compounds are those stable N-oxyl radicals of general formula I, in which R^1, R^2, R^5 and R^6 stand for (same or different) methyl, ethyl, n-propyl, isopropyl, n-butyl, isobutyl, tert-butyl, linear or branched pentyl or phenyl groups or groups substituted by them, and R^3 and R^4 stand for (same or different) methyl, ethyl, n-propyl, isopropyl, n-butyl, isobutyl, tert-butyl, linear or branched pentyl groups or groups substituted by them, or jointly with CNC the cyclic structure

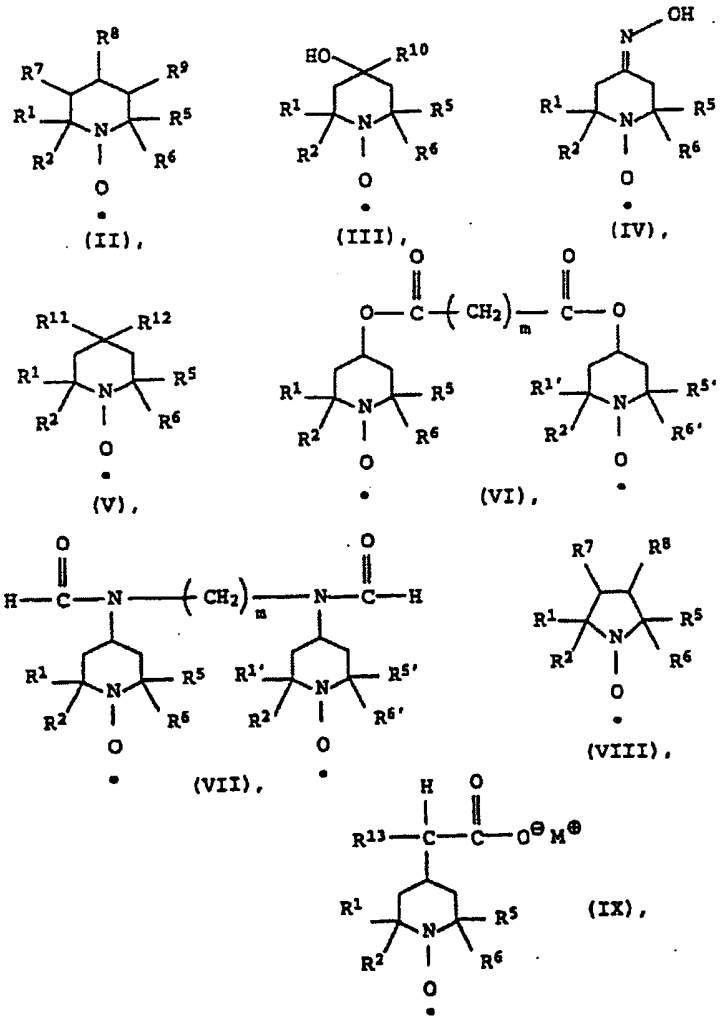


with n equal to a whole number from 1 to 10 (frequently 1 to 6), including substituted cyclic structures of this type. Exemplary representatives include 2,2,6,6-tetramethyl-1-oxyl-piperidine, 2,2,5,5-tetramethyl-1-oxyl-pyrrolidine and 4-oxo-2,2,6,6-tetramethyl-1-oxyl-piperidine.

The stable N-oxyl radicals can be prepared from the corresponding secondary amines via oxidation, e.g., with hydrogen peroxide. As a rule they can be prepared as a pure substance.

Suitable stable N-oxyl radicals in accordance with the invention are e.g. those whose molal solubility in water at 25°C and 1 bar is $\leq 10^{-1}$ mol/kg; i.e., the above-mentioned molar solubility can also be $\leq 10^{-3}$ mol/kg or $\leq 10^{-4}$ mol/kg and $\leq 10^{-5}$ mol/kg or $\leq 10^{-6}$ mol/kg, respectively.

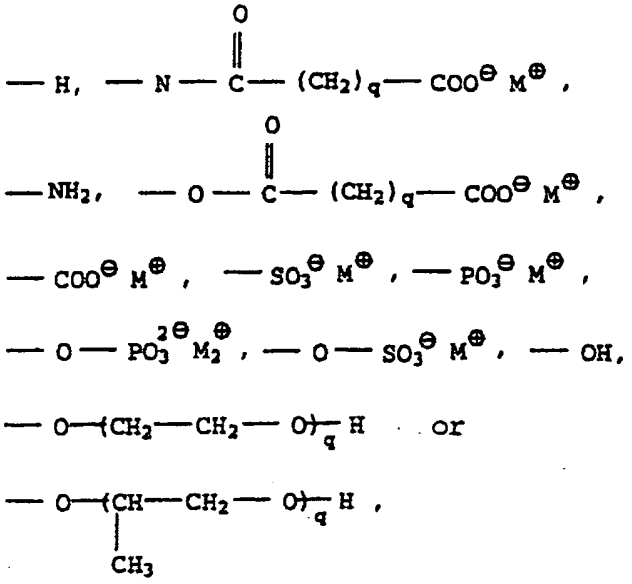
Stable N-oxyl radicals in accordance with the invention include in particular carboxylated, phosphonated, sulfonated and/or hydroxylated piperidine- or pyrrolidine-N-oxyls and di-N-oxyls of the following general formulas II to IX:



in which

m = 2 to 10,

R^7, R^8, R^9 = independent of each other



with the stipulation that at least one of the substituents present R^7, R^8 or R^9 is not hydrogen and M^+ is a hydrogen or alkali metal ion (in particular K^+ or Na^+),

q = a whole number from 1 to 10,

R^1, R^2, R^5, R^6 = independent of each other and independent of R^1, R^2, R^5, R^6 the same groups as R^1,

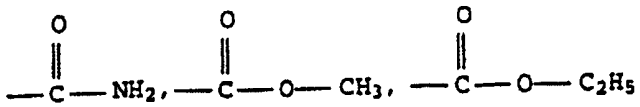
R^{10} = C_1 to C_4 alkyl, $-CH=CH_2$, $-C\equiv CH$, $-CN$,



$-COO^-M^+$, $-COOCH_3$ or $-COOC_2H_5$,

R^{11} = an organic group having at least one primary, secondary (e.g., $-NHR^1$) or tertiary amino group (e.g., $-NR^1R^2$) or at least one ammonium group $-N^+R^{14}R^{15}R^{16}X^-$, in which X^- = F^-, Cl^-, Br^-, HSO_4^-, SO_4^{2-}, $H_2PO_4^-$, HPO_4^{2-} or PO_4^{3-} and R^{14}, R^{15}, R^{16} are independent of each other organic groups (e.g., independent of each other and independent of R^1 the same groups as R^1),

R^{12} = independent of R^{11} the same groups as R^{11} or –H, –OH, C_1 to C_4 alkyl, $-COO^-M^+$, $-C\equiv CH$,



or hydroxy-substituted C_1 to C_4 alkyl (e.g., hydroxyethyl or hydroxypropyl) or

R^{11}, R^{12} = jointly the oxygen of a carbonyl group and

R^{13} =  .

Preferably $R^1 = R^2 = R^5 = R^6 = R^{1'} = R^{2'} = R^{5'} = R^{6'} = -CH_3$.

If the stable N-oxyl radical has an acid or basic group as functional groups, the solubility of the N-oxyl radical in the aqueous polymerization medium can be adjusted by varying the pH of the N-oxyl radical.

Exemplary representatives of suitable stable N-oxyl radicals in accordance with the invention include

4-hydroxy-2,2,6,6-tetramethyl-1-oxyl-piperidine,

4-hydroxy-2,6-diphenyl-2,6-dimethyl-1-oxyl-piperidine,

4-carboxy-2,2,6,6-tetramethyl-1-oxyl-piperidine,

4-carboxy-2,6-diphenyl-2,6-dimethyl-1-oxyl-piperidine,

3-carboxy-2,2,5,5-tetramethyl-1-oxyl-pyrrolidine,

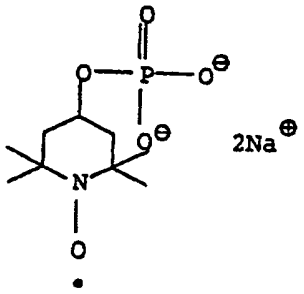
3-carboxy-2,5-diphenyl-2,5-dimethyl-1-oxyl-pyrrolidine and the sodium or potassium salt of the sulfuric acid semiester of

4-hydroxy-2,2,6,6-tetramethyl-1-oxyl-piperidine.

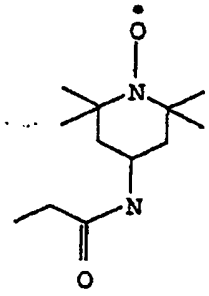
The production of 3-carboxy-2,2,5,5-tetramethyl-1-oxyl-pyrrolidine is found in e.g. Romanelli, M.; Ottaviani, M.F.; Martini, G.; Kevan, L., JPCH J: Phys. Chem., EN, 93, 1, 1989, pp. 317-322.

Compounds (VI) and (VII) can be obtained in accordance with US-A 4665185 (e.g., example 7) as well as DE-A 19510184.

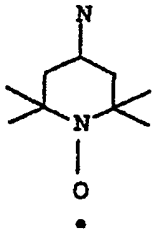
Additional suitable exemplary representatives are:



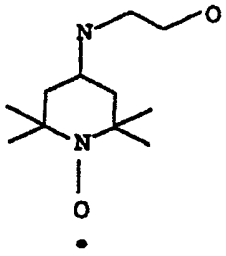
Sunamoto, Junzo; Akiyoshi, Kuzunari, Kihara, Tetsuji; Endo, Masayuki, BCS JA 8, Bull, Chem. Soc. Jpn., EN, 65, 4, 1992, S. 1041 - 1046;



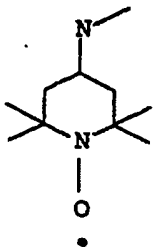
Beilstein Registry Number 6926369 ($C_{11}H_{22}N_3O_2$);



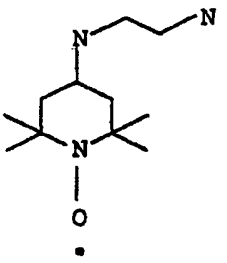
Beilstein Registry Number 6498805 (4-amino-2,2,6,6-tetramethyl-1-oxyl-piperidine);



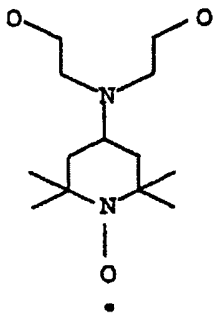
Beilstein Registry Number 6800244 ($C_{11}H_{23}N_2O_2$);



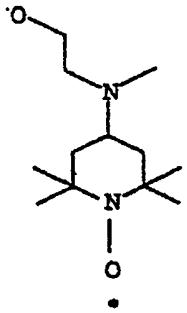
Beilstein Registry Number 5730772 (N-methyl-4-amino-2,2,6,6-tetra-methyl-1-oxyl-piperidine;



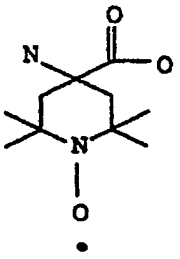
Beilstein Registry Number 5507538 (2,2,6,6-tetramethyl-4-(2-amino-ethylamino)-1-oxyl-piperidine);



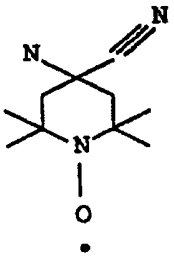
Beilstein Registry Number 4417950 (4<bi(2-hydroxyethyl)>-amino-2,2,6,6-tetramethyl-1-oxyl-piperidine);



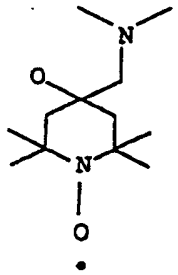
Beilstein Registry Number 4396625 ($C_{12}H_{25}N_2O_2$);



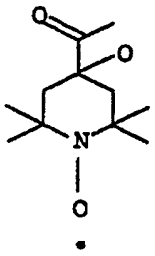
Beilstein Registry Number 4139900 (4-amino-2,2,6,6-tetra-methyl-4-carboxy-1-oxyl-piperidine);



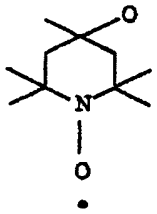
Beilstein Registry Number 4137088 (4-amino-4-cyano-2,2,6,6-tetra-methyl-1-oxyl-piperidine);



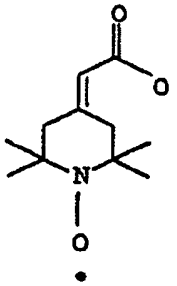
Beilstein Registry Number 3942714 ($C_{12}H_{25}N_2O_2$);



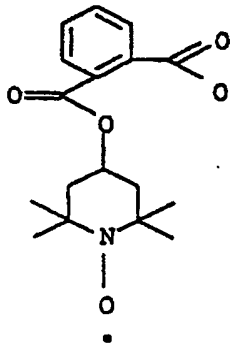
Beilstein Registry Number 1468515 (2,2,6,6-tetramethyl-4-hydroxy-4-acetyl-1-oxyl-piperidine);



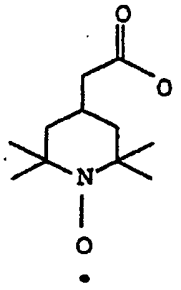
Beilstein Registry Number 1423410 (2,2,4,6,6-pentamethyl-4-hydroxy-1-oxyl-piperidine);



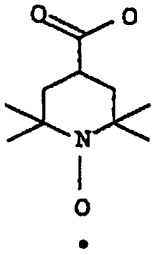
Beilstein Registry Number 6205316 (4-carboxymethylen-2,2,6,6-tetramethyl-1-oxyl-piperidine);



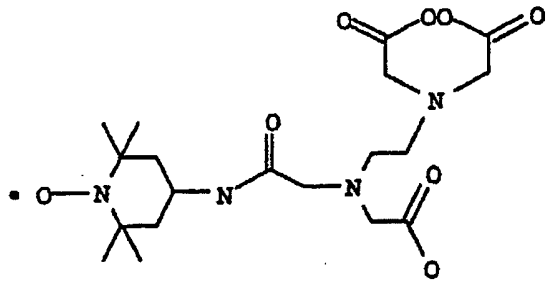
Beilstein Registry Number 1395538 (4-<2-carboxy-benzoyloxy>-2,2,6,6-tetramethyl-1-oxyl-piperidine);



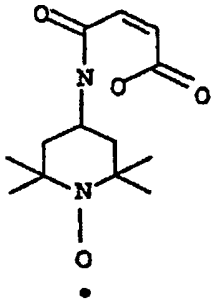
Beilstein Registry Number 3546230 (4-carboxymethyl-2,2,6,6-tetramethyl-1-oxyl-piperidine);



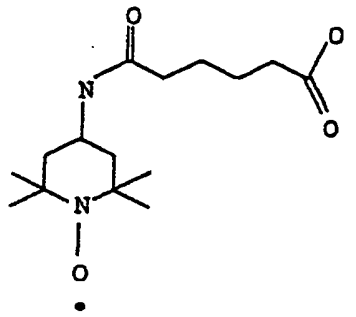
Beilstein Registry Number 3949026 (4-carboxyl-2,2,6,6-tetramethyl-1-oxyl-piperidine);



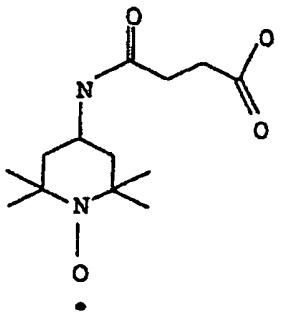
Beilstein Registry Number 4611003 (ethylendiamine tetraacetic acid (1-oxy-2,2,6,6-tetramethylpiperidinyl-4-monoamide);



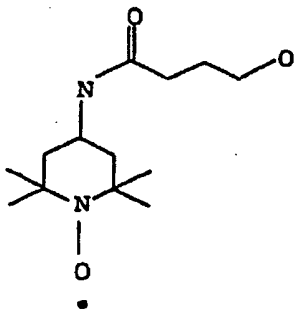
Beilstein Registry Number 5961636 ($C_{13}H_{21}N_2O_4$)



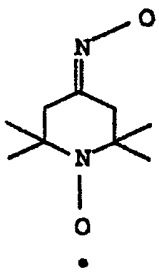
Beilstein Registry Number 5592232 ($C_{15}H_{27}N_2O_4$);



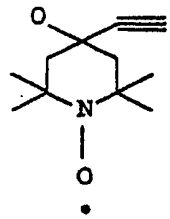
Beilstein Registry Number 5080576 (succinic acid-N-(2,2,6,6-tetramethyl-1-oxyl-4-piperidinyl)-monoamide);



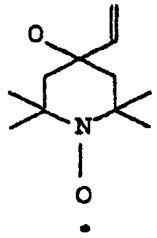
Beilstein Registry Number 5051814 (4-(4-hydroxybutanoylamino)-2,2,6,6-tetramethyl-1-oxyl-piperidine);



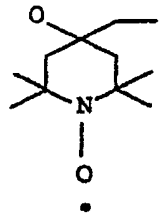
Beilstein Registry Number 4677496 (2,2,6,6-tetramethyl-4-oximino-1-oxyl-piperidine);



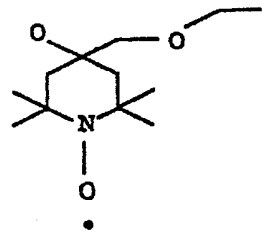
Beilstein Registry Number 1451068 ($C_{11}H_{18}NO_2$);



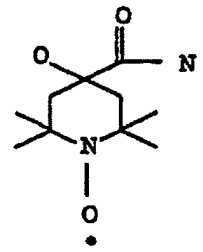
Beilstein Registry Number 1451075 ($C_{11}H_{20}NO_2$);



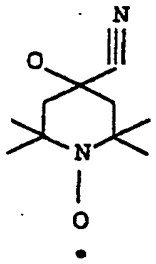
Beilstein Registry Number 1423698 (4-ethyl-4-hydroxy-2,2,6,6-tetramethyl-1-oxyl-piperidine);



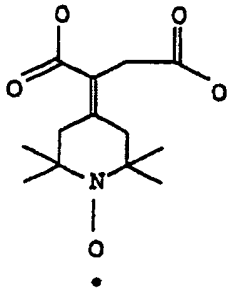
Beilstein Registry Number 5509793 (4-ethoxymethyl-4-hydroxy-2,2,6,6-tetramethyl-1-oxyl-piperidine);



Beilstein Registry Number 3960373 ($C_{10}H_{19}N_2O_3$);



Beilstein Registry Number 4137089 ($C_{10}H_{17}N_2O_2$);



Beilstein Registry Number 3985130 (2,2,6,6-tetramethyl-1-oxyl-4-piperidylidene)-succinic acid).

Obviously, mixtures of stable N-oxyl radicals can also be used in accordance with the invention.

Suitable radical polymerization initiators to be used in accordance with the invention in combination with the stable N-oxyl radicals (variant a) in accordance with the invention) are in principle all those which are capable of initiating a free radical polymerization. These can be peroxides, hydroperoxides and also azo compounds. They can be both oil-soluble and water-soluble.

Examples of suitable radical polymerization initiators are benzoyl peroxide, peroxodisulfuric acid and their ammonium and alkali salts as well as hydrogen peroxide or hydroperoxides such as tert-butyl hydroperoxide. Suitable azo compounds are e.g. 4,4'-azo-bi-cyanovaleric acid. Obviously, combined systems composed of at least one reducing agent and at least one peroxide and/or hydroperoxide (hereafter referred to as redox initiators) can also be used as water-soluble, radical polymerization initiators.

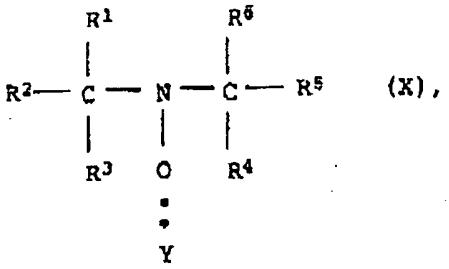
Examples of such combinations are e.g. tert-butyl hydroperoxide/sodium metal salt of hydroxymethanesulfinic acid as well as hydrogen peroxide/ascorbic acid. The combined systems frequently contain in addition a small amount of a metal compound soluble in the aqueous medium whose metallic component can exist in several valence states. Examples of such systems are e.g. ascorbic acid/ferrous sulfate/hydrogen peroxide or sodium sulfite/ferrous sulfate/hydrogen peroxide. Obviously, the sodium metal salt of hydroxymethanesulfinic acid, sodium hydrogensulfite or sodium bisulfite can also be used instead of ascorbic acid in the above-mentioned systems. Furthermore, tert-butyl hydroperoxide or alkali peroxodisulfates and/or ammonium peroxodisulfates can be used instead of hydrogen peroxide in the above-mentioned systems. A combination of water-soluble Fe/V salts is often used instead of a water-soluble ferrous salt.

In relation to the molar amount of monomers to be polymerized by free radicals, the amount of radical polymerization initiator used in the process in accordance with the invention is as a rule 10^{-6} to 2 mol%, usually 10^{-4} to 1 mol% and is based in a per se known manner on the desired molecular weight of the resulting polymer present in disperse distribution.

The molar ratio between stable N-oxyl radicals and radical polymerization initiator in the scope of the process in accordance with the invention is normally 0.5 to 5, preferably 0.8 to 4.

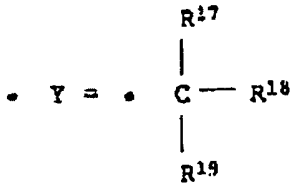
By adding organic acids such as camphor sulfonic acid or toluene-p-sulfonic acid (US-A 5,322,912) or by adding dimethyl sulfoxide (US-A 5,412,047), 2-fluoropyridine-1-metho-p-toluenesulfonate, 4-(3-indolyl)-butyric acid or indolylacetic acid to the polymerization mixture, the rate of polymerization of the process a) in accordance with the invention can as a rule be raised.

Compounds which under the action of heat break down to a stable N-oxyl radical and to a free radical partner which initiates the polymerization (hereafter referred to as N-oxyl radical formers) and which are thus suited for variant b) in accordance with the invention include e.g. compounds of general formula X



(X),

with



in which R^{17}, R^{18} and R^{19} are the same or different and stand for hydrogen or an alkyl (C_1 to C_4), phenyl, cyano or carboxylic acid group or groups substituted by them.

Compounds of general formula X are published in e.g. EP-B 135 280. Compounds of this type are also obtainable in a simple manner e.g. in that one radical-polymerizes a small amount of monomers by means of a radical polymerization initiator in the presence of compounds I to IX and subsequently purifies the polymerization product via reprecipitation. In relation to the molar

amount of monomers to be polymerized by free radicals, the amount of N-oxyl radical formers to be used in accordance with the invention is as a rule 10^{-6} to 2 mol%, usually 10^{-4} to 1 mol%.

Suitable monomers to be polymerized in accordance with the invention are all those compounds having at least one ethylene-unsaturated group which are typically used in the scope of free radical aqueous emulsion polymerizations. These monomers include olefins such as e.g. ethylene, vinyl aromatic monomers such as styrene, α-methylstyrene, o-chlorostyrene or vinyltoluenes, vinyl halides and vinylidene halides such as vinyl chloride and vinylidene chloride, esters of vinyl alcohol monocarboxylic acids having 1 to 12 C atoms such as vinyl acetate, vinyl propionate, vinyl-n-butyrate, vinyl laurate as well as commercially available monomers VEOVA® 9-11 (VEOVA X is a trade name of Shell and stands for vinyl esters of carboxylic acids, which are also referred to as Versatic® X acids), esters of allyl alcohol and monocarboxylic acids having 1 to 12 C atoms such as allyl acetate, allyl propionate, allyl-n-butyrate and allyl laurate, esters of α,β-monoethylene-unsaturated mono and dicarboxylic acids having preferably 3 to 6 C atoms such as in particular acrylic acid, methacrylic acid, maleic acid, fumaric acid and itaconic acid, with alkanols having in general 1 to 12, preferably 1 to 8 and in particular 1 to 4 C atoms, such as in particular methyl, ethyl, n-butyl, isobutyl and 2-ethylhexyl acrylates and methacrylates, dimethyl maleate or n-butyl maleate, nitriles of α,β-monoethylene-unsaturated carboxylic acids such as acrylonitrile as well as C_{4-8} conjugated dienes such as 1,3-butadiene and isoprene.

The mentioned monomers constitute as a rule the main monomers which usually combine to form a portion of more than 50 wt.% in relation to the total amount of monomers to be incorporated into the polymerization. Monomers which [when] polymerized per se typically yield homopolymers having an increased water solubility are in the normal case incorporated into the polymerization merely as modifying monomers in amounts of less than 50 wt.%, as a rule 0.5 to 20, preferably 1 to 10 wt.% in relation to the total amount of monomers to be polymerized.

Examples of such monomers are α,β-monoethylene-unsaturated mono and dicarboxylic acids having 3 to 6 C atoms as well as their anhydrides and amides such as e.g. acrylic acid, methacrylic acid, maleic acid, fumaric acid, itaconic acid, acrylamide and methacrylamide, but also the monoesters of these carboxylic acids with polyvalent alcohols such as hydroxyethyl acrylate, hydroxypropyl acrylate, further vinyl sulfonic acid as well as N-vinyl pyrrolidone.

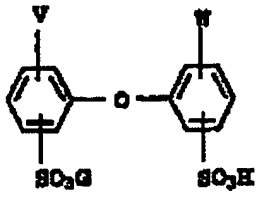
Monomers which typically raise the internal strength of the films of aqueous polymer dispersions are as a rule likewise incorporated into the polymerization only in subordinate amounts, usually 0.5 to 10 wt.% in relation to the total amount of monomers to be polymerized. Such monomers normally have one epoxy, hydroxy, N-methylol, carboxyl or at least two unconjugated ethylene-unsaturated double bonds. Examples of these are N-alkylol amides of α,β-monoethylene-unsaturated carboxylic acids having 3 to 10 C atoms as well as their esters with alkanols having 1 to 4 C atoms, among which N-methylolacrylamide and N-methylolmethacrylamide are very especially preferred, monomers having two vinyl groups, monomers having two vinylidene

groups as well as monomers having two alkenyl groups. In this case the diesters of divalent alcohols with α,β-monoethylene-unsaturated monocarboxylic acids are especially suitable, among which acrylic and methacrylic acid are in turn preferably used. Examples of such monomers having two unconjugated ethylene-unsaturated double bonds are alkene glycol diacrylates and alkene glycol dimethacrylates such as ethylene glycol diacrylate, 1,3-butylene glycol diacrylate, 1,4-butylene glycol diacrylate as well as propylene glycol diacrylate, divinylbenzene, vinyl methacrylate, vinyl acrylate, allyl methacrylate, allyl acrylate, diallyl maleate, diallyl fumarate, methylene diacrylamide, cyclopentadienyl acrylate or triallyl cyanurate. In this context the C_1-C_8 hydroxyalkyl methacrylates and acrylates such as n-hydroxyethyl, n-hydroxypropyl or n-hydroxybutyl acrylate and methacrylate as well as compounds such as diacetone acrylamide and acetylacetoxyethyl acrylate/methacrylate are of special significance.

The process in accordance with the invention is preferably applicable to the monomers styrene, vinyltoluene, C_1 to C_8 alkyl (meth)acrylates, in particular n-butyl acrylate, 2-ethylhexyl acrylate or methyl methacrylate, and acrylonitrile as well as to monomer mixtures composed of at least 85 wt.% of the above-mentioned monomers or mixtures of the above-mentioned monomers.

The emulsifiers conventionally used in the scope of aqueous polymerizations initiated by free radicals are particularly suited as suitable dispersants in accordance with the invention. These are e.g. block copolymers of ethylene oxide and propylene oxide, ethoxylated mono, di and trialkyl phenols (e.g., EO degree: 3 to 50 and alkyl group: C_4 to C_9), ethoxylated fatty alcohols (e.g., EO degree: 3 to 50 and alkyl group: C_8 to C_{36}), as well as alkali and ammonium salts of alkyl sulfates (e.g., alkyl group: C_8 to C_{30}), of sulfuric acid semiesters of ethoxylated alkanols (e.g., EO degree: 4 to 30 and alkyl group: C_{12} to C_{30}) and of ethoxylated alkyl phenols (e.g., EO degree: 3 to 50 and alkyl group: C_4 to C_{15}), of alkyl sulfonic acids (e.g., alkyl group: C_{13} to C_{35}) and of alkyl aryl sulfonic acids (e.g., alkyl group: C_9 to C_{35}). The group of suitable emulsifiers in accordance with the invention further includes the sulfosuccinates (sulfo esters of succinic acid) of C_8 to C_{18} alkanols as well as the water-soluble salts of these sulfosuccinates, in particular the alkali salts, among which the sodium salt is preferred.

Additional suitable dispersants are compounds of general formula XI



(XI) ,

in which V and W represent hydrogen or C_4 to C_{14} alkyl and are not simultaneously hydrogen, and G and H can be alkali metal ions and/or ammonium ions. V, W preferably represent linear or branched alkyl groups having 6 to 18 C atoms or hydrogen and in particular having 6, 12 and 16 C atoms, V and W not both being simultaneously hydrogen. G and H are preferably sodium, potassium or ammonium ions, sodium being especially preferred. Compounds XI in which G and H are sodium, V is a branched alkyl group having 12 C atoms and W is hydrogen or V are especially advantageous. Commercial mixtures having a component of 50 to 90 wt.% of the

monoalkylated product, for example Dowfax® 2A1 (trademark of Dow Chemical Company), are frequently used. Compounds XI are generally known, e.g., from US-A 4,269,749, and commercially obtainable. The amount of emulsifier is appropriately chosen in accordance with the invention so that the critical micelle concentration of the emulsifiers used in the aqueous phase of the aqueous emulsion to be polymerized is essentially not exceeded. In relation to the monomers contained in the emulsion, the amount of emulsifier is as a rule 0.1 to 5 wt.%. Obviously, protective colloids can be added to the emulsifiers on the side, which enable the stabilization of the disperse distribution of the most recently resulting aqueous polymer dispersion.

To produce the aqueous emulsion required in accordance with the invention, whose disperse phase consists primarily of droplets having a diameter $\leq$ 500 nm, a conventional aqueous emulsion, a macroemulsion, is first appropriately produced in a per se known manner from the components of the emulsion (e.g. mixing together the monomers, the stable N-oxyl radical, the radical polymerization initiator, water and the emulsifier under conventional stirring; or mixing together the monomers, an N-oxyl radical former, water and the emulsifier under conventional stirring; due to the low expenditure of distribution the resulting aqueous emulsion consists primarily of droplets having a diameter $\geq$ 1000 nm).

This macroemulsion can subsequently be homogenized to the aqueous emulsion required in accordance with the invention (cf. P.L. Tang, E.D. Sudol, C.A. Silebi and M.S. El-Aasser in Journal of Applied Polymer Science, vol. 43, pp. 1059 - 1066 [1991]). As a rule high-pressure homogenizers are used for this purpose. The fine distribution of the components is obtained in these machines via a high local application of energy. Two variants have proved to be especially suitable in this regard.

In the first variant the aqueous macroemulsion is thickened via a piston pump to over 1000 bar and subsequently expanded through a narrow slit. The action in this variant is based on an interaction of high shear and pressure gradients and cavitation in the slit. One example of a high-pressure homogenizer which functions according to this principle is the Niro-Soavi high-pressure homogenizer model NS1001L Panda.

In the second variant the thickened aqueous macroemulsion is expanded via two opposite-facing jets in a mixing chamber. The fine distribution effect in this variant is dependent primarily on the hydrodynamic conditions in the mixing chamber. One example of this type of homogenizer is the Microfluidizer model M 120 E by Microfluidics Corp. In this high-pressure homogenizer the aqueous macroemulsion is compressed to pressures of up to 1200 atm by means of a pneumatic piston pump and expanded via a so-called interaction chamber. In the interaction chamber the emulsion jet is divided in a microchannel system into two jets which continue at less than 180° from each other. An additional example for a homogenizer that operates according to this type of homogenization is the Nanojet Expo model of Nanojet Engineering GmbH. Instead of a fixed channel system, Nanojet has two mechanically adjustable homogenizer valves.

However, in addition to the above-mentioned principles, the homogenization can also be produced e.g. via application of ultrasound (e.g. Branson Sonifier II 450). In this case the fine distribution is based on cavitation mechanisms. The degree of dispersion of the aqueous emulsion produced in the sound field depends not only on the sound input, but also on other factors such as e.g. the intensity distribution of the ultrasound in the mixing chamber, the retention time, the temperature and the physical properties of the substances to be emulsified, for example the viscosity, interfacial tension and vapor pressure. The resulting droplet size depends in part on the concentration of the emulsifier as well as on the energy applied during the homogenization and can be adjusted as desired e.g. via a corresponding change in the homogenization pressure or in the corresponding ultrasound energy.

The mean size of the droplets of the disperse phase of the aqueous emulsion to be used in accordance with the invention can be determined according to the principle of quasi-elastic dynamic light scattering (the so-called numerical mean droplet diameter $\bar{d}_z$ of the unimodal analysis of the autocorrelation function; see examples).

In accordance with the invention the values for $\bar{d}_z$ determined for such aqueous emulsions to be used in accordance with the invention are normally ≤ 500 nm, frequently ≤ 400 nm. In accordance with the invention the $\bar{d}_z$ range from 100 nm to 300 nm and from 100 nm to 200 nm, respectively, is favorable. In the normal case $\bar{d}_z$ of the aqueous emulsion to be used in accordance with the invention is ≥ 40 nm.

It is favorable for the stability of the droplet size distribution of the aqueous emulsion to be used in accordance with the invention if the organic phase contains at least one compound whose solubility in water at 25°C and 1 atm is essentially less than 0.001 wt.% (ensured reduced Ostwald ripening) in relation to the saturated aqueous solution. This at least one compound can be both a monomer and an N-oxyl radical or an N-oxyl radical former. If none of the mentioned components of the mixture to be polymerized has the above-mentioned required low water solubility, it is recommended that an organic compound which is not polymerized by free radicals and which has a correspondingly low water solubility be incorporated into the organic droplets of the aqueous emulsion to be used in accordance with the invention.

Examples of monomers having a required low water solubility as mentioned above are p-tert-butylstyrene, esters of α,β-monoethylene-unsaturated carboxylic acids having 3 to 6 C atoms and alkanols having ≥ 12 C atoms (as a rule up to 30 C atoms) such as e.g. lauryl acrylate and stearyl acrylate. However, esters of vinyl alcohol or allyl alcohol and alkane carboxylic acids having ≥ 9 C atoms (as a rule up to 30 C atoms) such as e.g. vinyl nonanoate (VEOVA 9), vinyl decanoate (VEOVA 10), vinyl laurate and vinyl stearate are also such monomers. However, macromonomers such as oligopropene acrylate are also such monomers (very generally macromonomers are polymeric or oligomeric compounds having at least one usually terminal

ethylene-unsaturated double bound; its relative numerical mean molecular weight should preferably not be greater than 100,000 if it is to be used as a low-water-soluble monomer; as a rule this relative numerical mean molecular weight is 1000 to 5000 and 2000 to 50,000, respectively; the specialist is familiar with macromonomers; their manufacture is described for example in Makromol. Chem. 223 (1994) pp. 29 to 46). Very generally, suitable low-water-soluble monomers include all those whose molal solubility at 25°C and 1 atm in water is lower than the corresponding solubility of lauryl acrylate. Such monomers are e.g. also the methacryloyl-polybutyl acrylate AB-6 and the methacryloyl-polystyrene A5-6 of Toa Gosei Kagaku KK (Japan), both of which have a mean numerical relative molecular weight of 6000. However, Polyol 130 of Hüls AG (a stereospecific, low-viscosity polybutadiene (75% 1,4-cis, 24% 1,4-trans, 1% vinyl), whose dynamic viscosity at 20°C is 3000 mPa· s and Polyol 110 of Hüls AG (a stereospecific, low-viscosity polybutadiene (75% 1,4-cis, 24% 1,4-trans, 1% vinyl), whose dynamic viscosity at 20°C is 3000 mPa· s) are usable compounds as macromonomers having low water solubility.

Examples of nonpolymerizable compounds that can be used in accordance with the invention and have low water solubility are Acronal® A 150 F, a poly-n-butyl acrylate of BASF AG, whose 50 wt.% solution in ethyl acetate at 23°C and 1 atm has a viscosity of 33 mPa· s (determined according to ISO 3219, DIN 53019, at 250 s^{-1}).

However, PnBa, a high-temperature (120°C) solvent (isopropanol) polymer of n-butyl acrylate having a K value of 24 determined in isopropanol, is also suitable as such an Ostwald ripening-reducing compound. The K value is a relative viscosity value determined analogous to DIN 53726. It denotes the flow rate of the pure solvent relative to the flow rate of the 0.1 wt.% solution of the polymer in the same solvent (cf. also Cellulosechemie, vol. 13 (1932), pp. 58 - 64, and Kirk-Othmer Encyclopedia of Chemical Technology, vol. 23, pp. 967 - 968). The K value is a measure of the mean molecular weight of a polymer. A high K values corresponds to a high mean molecular weight.

However, possible Ostwald ripening-reducing compounds are also resins such as collophonium resins (cf. Ullmanns Encycl. Techn. Chem., 4th edition (1976), vol. 12, pp. 525 - 538) and hydrocarbon resins (cf. Encycl. Polym. Sci. Eng. (1987) vol. 7, pp. 758 - 782), such as e.g. Kristalex F 85 of Hercules. Examples include Foral® 85 E, a glycerin ester of highly hydrogenated collophonium resin (softening point: 86°C) of Hercules. Polystyrenes are also suitable as such compounds (cf. C.M. Miller et al., J. Polym. Sci.: Part A: Polym. Chem. 32, 2365 - 2376, 1994).

However, other water-insoluble, oil-soluble substances such as aliphatic and aromatic hydrocarbons (e.g. hexadecane), film formation auxiliaries or plasticizers such as Plastilit® 3060 (a polypropylene glycol-alkylphenyl ether plasticizer) are also suitable as possible Ostwald ripening-reducing compounds (which are frequently used in the form of mixtures).

The aqueous emulsions to be used in accordance with the invention preferably contain at least 0.5 wt.% of a low-water-soluble compound as described above in relation to the contained monomers.

There is no upper limit for the amount of contained compounds having a negligible water solubility, which amount is relative in this manner. This statement is particularly applicable when the same monomers are involved exclusively. If the used compound having a negligible water solubility involves no monomer and no N-oxyl radical former, its relative content as mentioned above will however not exceed 200 wt.% in the normal case and will frequently be ≤ 100 wt.%. Embodiments in accordance with the invention are also those in which the relative content of these compounds as mentioned above is 1 to 50 wt.% or 2 to 30 wt.% or 5 to 15 wt.%.

The aqueous emulsions as described above can be polymerized in the simplest manner in that one heats them to the polymerization temperature in a polymerization vessel. In accordance with the invention this temperature is advantageously > 100°C to 180°C. Temperatures from 120 to 150°C are especially advantageous.

The polymerization is preferably carried out at a pressure greater than the vapor pressure of the polymerization mixture for the corresponding polymerization temperature. It can be > 1 bar to 1000 bar. The polymerization pressure is advantageously 2 to 20 bar. A polymerization pressure of 4 to 10 or 5 to 7 bar is very especially advantageous.

The desired pressure ratios can be set in a simple manner in that one sets up an admission pressure in the polymerization reactor before the polymerization mixture is heated to the desired polymerization temperature by means of inert gases such as e.g. methane, CO_2, CO, Ar, He or N_2. In a typical manner such an admission pressure can be e.g. 3 to 5 bar. The closed polymerization reactor (pressure reactor) is subsequently brought to the polymerization temperature. The aqueous emulsion polymerization initiated by free radicals in accordance with the invention is typically carried out with exclusion of molecular oxygen.

Obviously, the polymerization can also be carried out in the presence of molecular oxygen; i.e., the desired admission pressure can be also be set using air. However, gaseous monomers such as butadiene or ethylene, optionally in the mixture with the above-mentioned gases, can also be used to set the admission pressure. The admission pressure is typically set at temperatures < 100°C. As a rule it is carried out at temperatures from 0°C to 75°C or 25°C to 75°C.

With process variant a) in accordance with the invention the temperature is frequently first set at a value from 50°C to < 100°C in order to initiate the breakdown of the radical polymerization initiator. The mixture is subsequently heated to the actual polymerization temperature.

In accordance with the invention it is essential that a pseudoliving aqueous polymer dispersion is obtained; i.e., if one adds new monomers to the obtained aqueous polymer dispersion (by simply stirring them in) and then raises the temperature, the polymerization is carried out without the

need for the addition of a radical polymerization initiator. The dispersed particles of the previously obtained aqueous polymer dispersion function as polymerization sites.

In this manner both statistically alternating and segmented copolymers, in particular two and three-block copolymers, can thus be produced in a comparatively controlled form. Merely a change in the type of charged monomer carried out in a correspondingly frequent manner is required.

Via corresponding control of the feed of monomers to be polymerized, gradient polymers, i.e. polymers having an increasing or decreasing comonomer content along the polymer chain, can also be produced. With three-block copolymers A-block-B-block-C-block, blocks A and C can be built up from the same or different monomers. The glass transition temperature of the blocks can be arbitrarily selected. As an example, the chemical composition of blocks A, C can be chosen so that their glass transition temperature is $\geq 0°C$. At the same time the chemical composition of block B can be chosen so that its glass transition temperature is $< 0°C$.

In so doing block B can be built up e.g. to more than 70 wt.% from C_1 to C_8 (meth)acrylates in polymerized form. In this step block B is frequently built up from n-butyl acrylate, 2-ethylhexyl acrylate or mixtures thereof in polymerized form.

Obviously, comonomers having more than one vinyl group can also be incorporated into the polymerization as comonomers. The result is cross-linked polymers. Especially advantageous in accordance with the invention is the production of aqueous polymer dispersions whose dispersed polymer particles have a nucleus/shell morphology. The advantageous quality results in particular from an improved link of the shell to the nucleus. As a rule a nucleus/shell morphology is obtainable when a change in monomers is carried out with the polymerization time while at the same time formation of new dispersed polymer particles is essentially suppressed. Cross-linking monomers are preferably copolymerized into the nucleus. As an example, the nucleus can be built up from polystyrene or polymethyl methacrylate or from a copolymer of styrene and acrylonitrile and have a glass transition temperature $\geq 25°C$. The first shell can consist, for example, of polybutadiene, poly-n-alkyl acrylate such as poly-n-butyl acrylate or of copolymers having a glass transition temperature $Tg < 0°C$. One or more additional hard shells (e.g., of polystyrene, polymethyl methacrylate or polystyrene-acrylonitrile copolymer) having a $Tg \geq 25°C$ can be attached to the first shell.

After they have been isolated, such nucleus-shell polymer particles can be used as additives for modifying other plastics.

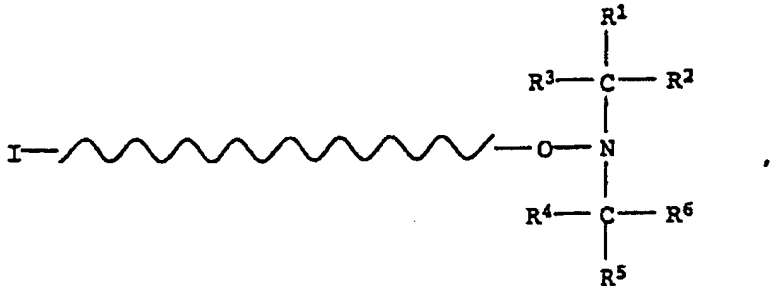
The molecular weight of the polymers obtainable in accordance with the invention and dispersed in aqueous medium can be set in a simple manner in that one lowers the polymerization temperature at the desired point in time and thus freezes the blockage of the growing polymer chain ends by the stable N-oxyl radicals. As a rule this occurs at temperatures below 100°C. Such a blockage can be canceled by raising the temperature. Another possibility for setting the molecular weight consists of limiting the amount of monomers to be polymerized. The addition of classic molecular weight regulators such as esters of thioglycolic acid and 2-ethyl hexanol or

tert-dodecanethiol permits an irreversible setting of the molecular weight. Such an addition terminates the growing polymer chain ends irreversibly and frees the polymer chains from the stable N-oxyl radicals, which can be subsequently eliminated e.g. via extraction to be carried out in a suitable manner.

In accordance with the invention, aqueous dispersions of polymers whose mean molecular weight by weight $\overline{M}_w$ has targeted values from $\geq$ 1000 to 250,000, or $\geq$ 10,000 to 250,000 are obtainable in a simple manner. The polydispersity indices of the molecular weight are normally < 2, typically < 1.5. In the case of block copolymers this also applies to the individual segments.

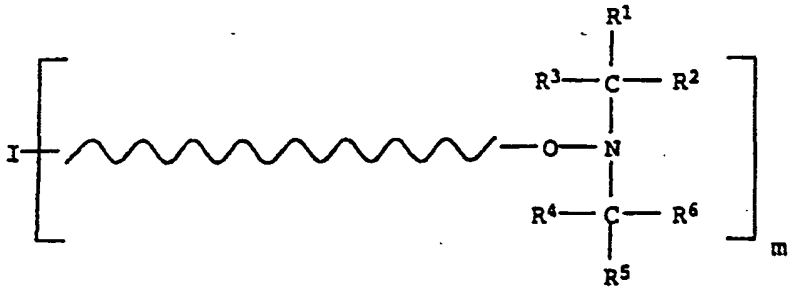
After the polymerization is completed the particle size of the dispersed polymer particles can be coarsened e.g. via chemical agglomeration or via pressure agglomeration. The aqueous polymer dispersion can subsequently be concentrated via evaporation of the dispersion medium. Aqueous polymer dispersions in accordance with the invention can thus be produced whose solid content is 10 to 50 vol.% and as needed up to 75 vol.% in relation to the aqueous polymer dispersion.

In accordance with the invention aqueous polymer dispersions are thus obtainable whose dispersed polymer particles consist of a polymer of the following structure:



in which
I = group of the radical polymerization initiator and
 = branched or linear copolymer.

If one uses a free radical polymerization initiator which upon thermal decomposition produces fragments with more than one radical functionality, the following structures are also possible:



in which m = 1 to 4.

Similar structures are possible if polyvalent stable N-oxyl radicals are used, i.e. compounds having more than one N-oxyl radical group.

If  is a block copolymer of one hydrophobic and one hydrophilic block, the above-mentioned structures are suitable as dispersants (cf. the older application DE-A 19648029).

One drawback of the aqueous emulsion polymerization initiated by free radicals in accordance with the invention is its in part comparatively low rate of reaction. In view of this fact it may be expedient to combine the method in accordance with the invention with a classic aqueous emulsion polymerization initiated by free radicals. This can take place, for example, in that one begins in accordance with the invention and then proceeds with a classic method.

As an example of this case, a radical polymerization initiator is added in excess (relative to the contained amount of N-oxyl radical) at the time considered to be appropriate. As a rule one accompanies the addition of initiator with an addition of monomer and optionally an addition of emulsifier.

The polydispersity of the resulting polymer is then raised. Obviously, the process in accordance with the invention can also be realized using the feed method in accordance with DE-A 19 628 143.

Examples

General

The mean size of the drops of the disperse phase of the aqueous emulsions to be used in accordance with the invention as well as the mean size of the polymer particles present in disperse distribution in the resulting aqueous polymer dispersion was determined by applying the principle of quasi-elastic dynamic light scattering (the so-called mean numerical diameter $\bar{d}_z$ of the unimodal analysis of the autocorrelation function was determined). A Coulter N4 Plus Particle Analyser of Coulter Scientific Instruments was used for this purpose (1 bar, 25°C). The measurements were carried out in diluted aqueous emulsions or dispersions whose content of anhydrous components was 0.01 wt.%. In the case of aqueous polymer dispersions the dilution was carried out by means of water and in the case of aqueous emulsions by means of water which

was saturated in the anhydrous phase. The latter measures were intended to prevent a change in particle diameter with the dilution.

The solid contents of the resulting aqueous polymer dispersions were determined by gravimetric analysis with reference to DIN 53 216 (drying time: 30 min, drying temperature: 140°C).

The molecular weights were determined by means of GPC (gel permeation chromatography). The calibration was carried out using polystyrene standards; tetrahydrofuran was chosen as mobile phase and the detection was carried out using the refractive index.

For the detection of a block structure ultrathin sections were taken from the film of the aqueous polymer dispersion using an Ultracut E (Reichert Jung) at room temperature. The sections were transferred to Cu gauze and contrasted in OsO_4 vapor (butadiene reacts with OsO_4). Photographs of the contrasted section were subsequently taken in the transmission electron microscope (TEM) (the heavy osmium nuclei capture the electrons; the other atomic nuclei let the electrons through).

The glass transition temperature Tg was determined according to the differential scanning calorimetry method (DSC, midpoint temperature) on the films of the aqueous polymer dispersion.

The polymerization vessels were filled at 25°C before the polymerization started.

Production of N-oxyl radical formers

A) 4.5 g benzoyl peroxide hydrate (25 wt.% water), 0.938 g 2,2,6,6-tetramethyl-1-oxyl-piperidine (TEMPO) and 1.5 g camphor sulfonic acid (CSA) were stirred into 750 g styrene at 25°C. The mixture was subsequently heated to 135°C and kept at this temperature for 4.5 h. The reaction mixture was then cooled and dried at 30°C and reduced pressure. It was subsequently picked up in toluene and reprecipitated twice in methanol (ten times the weight of methanol was used in relation to toluene). 545 g of a macromolecular N-oxyl radical former A were obtained. Its $\overline{M}_w$, $\overline{M}_n$ and PDI are shown in Table 1.

B) 1.29 g benzoyl peroxide hydrate 925 wt.% water), 0.938 g TEMPO and 0.32 g CSA were stirred into 208.3 g styrene at 25°C. The mixture was subsequently heated to 125°C and kept at this temperature for 6 h. The reaction mixture was then cooled and dissolved in toluene at 25°C. It was then reprecipitated twice in methanol (ten times the weight of methanol was used in relation to toluene). 63 g of a macromolecular N-oxyl radical former B were obtained. Its $\overline{M}_w$, $\overline{M}_n$ and PDI are shown in Table 1.

Table 1

N-oxyl radical former	$\bar{M}_n$	$\bar{M}_w$	PDI
A	18,744	30,553	1.63
B	18,507	23,690	1.28

Comparison example

19.5 g of the N-oxyl radical former B were mixed under stirring with 84.75 g styrene, 2.54 g of an 80 wt.% aqueous solution of the sodium salt of the dihexyl ester of sulfosuccinic acid (Aerosol® MA80 of Dow Chemical Inc., emulsifier solution 1) and 716.1 g water. The obtained aqueous emulsion was subsequently added to an agitated 3 L pressure vessel. An admission pressure of 5 bar was [set] in the pressure vessel by means of molecular nitrogen and the aqueous emulsion ($\bar{d}_z$ >> 500 nm) was heated to 130°C and kept at this temperature for 3 h. 57.59 g acrylonitrile, 29.35 g styrene and 2.17 g emulsifier solution were then added to the pressure vessel and the mixture was stirred for an additional 4 h at 130°C under corresponding overpressure. The reaction mixture was then cooled to 25°C and analyzed. Essentially no polymer formation could be established.

Example 1

19.5 g of the N-oxyl radical former B were mixed under stirring with 84.75 g styrene, 2.54 g emulsifier solution 1 and 716.1 g water. The obtained mixture was subsequently homogenized to an aqueous emulsion with $\bar{d}_z$ = 169 nm via use of ultrasound (Branson Sonifier II 450) for 20 min. The obtained aqueous emulsion was subsequently added to an agitated 3 L pressure vessel. An admission pressure of 5 bar was set in the pressure vessel by means of molecular nitrogen and the aqueous emulsion was then heated to 130°C and kept at this temperature for 3 h. A sample was then taken and analyzed. A stable aqueous polymer dispersion was present, which is characterized in Table 2. Finally, 57.59 g acrylonitrile, 29.35 g styrene and 2.17 g emulsifier solution 1 were added to the pressure vessel as in the comparison example and the mixture was stirred for an additional 4 h at 130°C under corresponding overpressure. The reaction mixture was then cooled to 25°C and analyzed. A stable aqueous polymer dispersion was obtained, which is characterized in Table 2.

Table 2

Polymerization time (h)	Solid content (wt.%)	$\bar{d}_z$ (nm)	Glass transition temperature [°C]	$\bar{M}_w$	PDI
3	5.4	192	93.8	62,800	1.55
7	12	214	87.4	187,500	1.97

Example 2

0.12 g TEMPO, 0.09 g benzoyl peroxide hydrate (25 wt.% water), 96.51 g styrene, 4.83 g hexadecane, 2.54 g emulsifier solution 1 and 716 g water were mixed under stirring. The obtained mixture was subsequently homogenized to an aqueous emulsion with $\bar{d}_z$ = 188 nm via use of ultrasound (Branson Sonifier II 450). The obtained aqueous emulsion was subsequently added to an agitated 3 L pressure vessel. An admission pressure of 5 bar was set in the pressure vessel by means of molecular nitrogen and the aqueous emulsion was then heated to 130°C and kept at this temperature for 3 h. 57.59 g acrylonitrile, 29.35 g styrene and 2.17 g emulsifier solution 1 were then added to the pressure vessel and the mixture was stirred for an additional 4 h at 130°C under corresponding overpressure. The reaction mixture was then cooled to 25°C. A stable aqueous polymer dispersion was obtained, which is characterized in Table 3. In addition, Table 3 shows the result of the analysis of different samples taken as a function of the polymerization time.

Table 3

Polymerization time (h)	Solid content (wt.%)	$\bar{d}_z$ (nm)	$\bar{M}_w$	PDI
1	0.7	272	–	–
2	2.6	287	–	–
3	3.5	297	–	–
4	7.3	387	40,830	1.35
5	8.7	414	87,270	1.53
6	11.4	457	112,300	1.64
7	11.5	484	138,800	1.75

Example 3

33 g of the N-oxyl radical former A were mixed under stirring with 165 g styrene, 7.07 g of a 35 wt.% aqueous solution of the sodium salt of the sulfuric acid semiester of ethoxylated nonylphenol (EO degree: 25) (Emulphor® NPS of BASF, Inc., emulsifier solution 2), 1.65 g of a 50% aqueous solution of the sodium salt of the dioctyl ester of sulfosuccinic acid (Lumiten® I-RA of BASF, Inc., emulsifier solution 3) and 800 g water. The obtained aqueous emulsion was subsequently added to an agitated 3 L pressure vessel. An admission pressure of 1 bar was set in the pressure vessel by means of molecular nitrogen and the aqueous emulsion was then heated to 130°C and kept at this temperature for 24 h. 57.59 g acrylonitrile, 29.35 g styrene and 2.17 g emulsifier solution 1 were then added to the pressure vessel and the mixture was stirred for an additional 4 h at 130°C under corresponding overpressure. The reaction mixture was then cooled to 25°C. A stable aqueous polymer dispersion was obtained, which is characterized in Table 4. In addition, Table 4 shows the result of the analysis of different samples taken as a function of the polymerization time.

Table 4

Polymerization time (h)	Solid content (wt.%)	$\bar{d}_z$ (nm)	$\bar{M}_w$	PDI
1	3.3	189	32,466	1.58
2	3.5	189	–	–
3	4.3	190	–	–
4	6.1	197	–	–
5	7.4	205	65,573	1.65
6	8.7	206	76,728	1.72
7	10.2	220	–	–
7.5	10.6	220	92,649	1.80
24	13.1	225	153,180	2.09

Comparison example

As example 3, except that instead of N-oxyl radical former A 33 g polystyrene were used, which were produced in a per se known manner via anionic polymerization by means of n-butyl lithium in cyclohexane ($\bar{M}_w$ = 45,350, $\bar{M}_w/\bar{M}_n$ = 1.15). As early as after 2 h polymerization time the PDI was 2.53 at $\bar{M}_w$ = 111,930. After 7 h polymerization time the PDI was 4.11.

Example 4

16.4 g of N-oxyl radical former A were mixed under stirring with 41 g styrene, 41 g n-butyl acrylate, 2.05 g emulsifier solution 1 and 400 g water. The mixture was subsequently homogenized to an aqueous emulsion with $\bar{d}_z$ = 205 nm via use of ultrasound (Branson Sonifier II 450). The obtained aqueous emulsion was then added to an agitated 3 L pressure vessel, where it was diluted with 485 g water. An admission pressure of 1 bar was set in the pressure vessel by means of molecular nitrogen and the aqueous emulsion was then heated to 130°C and kept at this temperature for 25 h. The reaction mixture was then cooled to 25°C. A stable aqueous polymer dispersion was obtained, which is characterized in Table 5. In addition, Table 5 shows the result of the analysis of different samples taken as a function of the polymerization time.

Table 5

Polymerization time (h)	Solid content (wt.%)	$\bar{d}_z$ (nm)	$\bar{M}_w$	PDI
3	2.6	–	46,050	1.64
18	6.6	–	141,800	2.66
25	7.1	213	153,900	2.79

Example 5

16.4 g of N-oxyl radical former A were mixed under stirring with 82 g vinyltoluene, 2.05 g emulsifier solution 1 and 400 g water. The mixture was subsequently homogenized to an aqueous emulsion with $\bar{d}_z$ = 194 nm via use of ultrasound (Branson Sonifier II 450). The obtained aqueous emulsion was then added to a stirred 3 L pressure vessel, where it was diluted with 485 g water. An admission pressure of 2 bar was set in the pressure vessel by means of molecular nitrogen and the aqueous emulsion was then heated to 124°C and kept at this temperature for 42 h. The reaction mixture was then cooled to 25°C. A stable aqueous polymer dispersion was obtained, which is characterized in Table 6. In addition, Table 6 shows the result of the analysis of different samples taken as a function of the polymerization time.

Table 6

Polymerization time (h)	Solid content (wt.%)	$\bar{d}_z$ (nm)	$\bar{M}_w$	PDI
1	2.3	–	–	–
18	5.6	–	–	–
22	6.9	–	–	–
25	7.2	–	–	–
42	8.5	269	140,000	2.24

Example 6

16.4 g of N-oxyl radical former B were mixed under stirring with 24.6 g styrene, 55.76 g n-butyl acrylate, 1.64 g dicyclopentadienyl acrylate, 2.05 g emulsifier solution 1 and 400 g water. The mixture was subsequently homogenized to an aqueous emulsion with $\bar{d}_z$ = 171 nm via use of ultrasound (Branson Sonifier II 450). The obtained aqueous emulsion was then added to an agitated 3 L pressure vessel, where it was diluted with 485 g water. An admission pressure of 1 bar was set in the pressure vessel by means of molecular nitrogen and the aqueous emulsion was then heated to 130°C and kept at this temperature for 24 h. The reaction mixture was then cooled to 25°C. A stable aqueous polymer dispersion was obtained, which is characterized in Table 7. In addition, Table 7 shows the result of the analysis of different samples taken as a function of the polymerization time.

Table 7

Polymerization time (h)	Solid content (wt.%)	$\bar{d}_z$ (nm)	Glass transition temperature [°C]	$\bar{M}_w$	PDI
3	3.8		9.85	129,500	2.37
16	4.6		–	141,100	2.79
24	5.1	212	–	determination no longer possible due to too strong cross-linking	

Example 7

16.4 g of N-oxyl radical former A were mixed under stirring with 82 g styrene, 2.05 g emulsifier solution 1 and 400 g water. The mixture was subsequently homogenized to an aqueous emulsion with $\bar{d}_z$ = 211 nm via use of ultrasound (Branson Sonifier II 450). The obtained aqueous emulsion was then added to an agitated 3 L pressure vessel, where it was diluted with 485 g water. An admission pressure of 1 bar was set in the pressure vessel by means of molecular nitrogen and the aqueous emulsion was then heated to 130°C and kept at this temperature for 6 h. 38 g butadiene were subsequently added to the pressure vessel and the polymerization was continued for an additional 21 h at 130°C and the corresponding overpressure. The reaction mixture was then cooled to 25°C. A stable aqueous polymer dispersion was obtained, which is characterized in Table 8. In addition, Table 8 shows the result of the analysis of a sample taken after 6 h. TEM photographs of sections of the film of the resulting aqueous polymer dispersion, contrasted with OsO_4, show the expected block copolymer formation within the dispersed polymer particles.

Table 8

Polymerization time (h)	Solid content (wt.%)	$\bar{d}_z$ (nm)	Glass transition temperature [°C]	$\bar{M}_w$	PDI
6	5.4	240	97.8	92,101	1.76
27	7.0	260	8.6//84.4	259,840	3.86

Example 8

11.3 g of N-oxyl radical former B were mixed under stirring with 56.50 g styrene, 1.51 g emulsifier solution 1 and 275.4 g water. The mixture was subsequently homogenized to an aqueous emulsion with $\bar{d}_z$ = 229 nm via use of ultrasound (Branson Sonifier II 450). The obtained aqueous emulsion was subsequently added to an agitated 3 L pressure vessel and an

admission pressure of 2 bar was set in the pressure vessel by means of molecular nitrogen. The aqueous emulsion was then heated to 130°C and kept at this temperature for 4 h. 38 g butadiene were subsequently added to the pressure vessel and the polymerization was continued for an additional 20 h at 130°C and the corresponding overpressure. The reaction mixture was then cooled to 25°C. A stable aqueous polymer dispersion was obtained, which is characterized in Table 9. In addition, Table 9 shows the result of the analysis of samples taken after 4 h and 7 h polymerization time.

Table 9

Polymeriza-tion time (h)	Solid content (wt.%)	$\bar{d}_z$ (nm)	Glass transition temperature [°C]	$\bar{M}_w$	PDI
4	4.7	–	103.6	63,290	1.43
7	5.3	–	84.8	75,840	1.51
24	5.8	268	74.6	127,200	2.00

Example 9

11.3 g of N-oxyl radical former B were mixed under stirring with 56.50 g styrene, 1.41 g emulsifier solution 1 and 275.4 g water. The mixture was subsequently homogenized to an aqueous emulsion with $\bar{d}_z$ = 229 nm via use of ultrasound (Branson Sonifier II 450).

The obtained aqueous emulsion was then added to an agitated 3 L pressure vessel and an admission pressure of 2 bar was set in the pressure vessel by means of molecular nitrogen. The aqueous emulsion was then heated to 130°C and kept at this temperature for 4 h. 53 g butadiene were subsequently added to the pressure vessel and the polymerization was continued for an additional 20 h at 130°C and the corresponding overpressure. A pressure of 10 bar was then set by means of molecular nitrogen and subsequently released to 4 bar (this procedure was repeated 9 times). 80 g styrene were then added to the pressure vessel and the polymerization was continued for an additional 4 h at 130°C and an overpressure corresponding to an admission pressure of 2 bar. The reaction mixture was then cooled to 25°C.

A stable aqueous polymer dispersion was obtained, which is characterized in Table 10.

In addition, Table 10 shows the result of the analysis after different polymerization times.

Table 10

Polymerization time (h)	Solid content (wt.%)	$\bar{d}_z$ (nm)	Glass transition temperature [°C]	$\bar{M}_w$	PDI
3.5	3.9	148	84.9	64,920	1.50
6.5	4.6	220	64.8	83,060	1.61
23.5	6.7	234	64.8	–	–
27.5	9.1	258	71.5	366,500	3.88

The film of the obtained aqueous polymer dispersion was completely soluble in tetrahydrofuran, which suggested a low degree of cross-linking.

Example 10

16.4 g of N-oxyl radical former B were mixed under stirring with 82 g styrene, 2.05 g emulsifier solution 1 and 400 g water. The mixture was subsequently homogenized to an aqueous emulsion with $\bar{d}_z$ = 231 nm via use of ultrasound (Branson Sonifier II 450). The obtained aqueous emulsion was added to an agitated 3 L pressure vessel, where it was diluted with 485 g water. An admission pressure of 1 bar was then set in the pressure vessel by means of molecular nitrogen and the aqueous emulsion was heated to 130°C and kept at this temperature for 4 h. 38 g n-butyl acrylate were then added to the pressure vessel and the polymerization was continued for an additional 2 h at 130°C and the corresponding overpressure. The reaction mixture was subsequently cooled to 25°C. A stable aqueous polymer dispersion was obtained, which is characterized in Table 11. In addition, Table 11 shows the result of the analysis after different polymerization times.

Table 11

Polymerization time (h)	Solid content (wt.%)	$\bar{d}_z$ (nm)	Glass transition temperature [°C]	$\bar{M}_w$	PDI
4	4.0	–	103.6	68,620	1.38
5	–	–	98	71,730	1.41
24	5.3	255	90.8//26.8	128,700	1.89

Example 11

20 g of N-oxyl radical former B were mixed under stirring with 93 g styrene, 2.66 g emulsifier solution 1 and 645.1 g water. The mixture was subsequently homogenized to an aqueous emulsion with $\bar{d}_z$ = 200 nm via use of ultrasound (Branson Sonifier II 450). The obtained

aqueous emulsion was added to an agitated 3 L pressure vessel and an admission pressure of 5 bar was set in the pressure vessel by means of molecular nitrogen. The aqueous emulsion was then heated to 130°C and kept at this temperature for 2 h. 118 g n-butyl acrylate, 20.05 g styrene and 2.76 g emulsifier solution 1 were subsequently added to the pressure vessel and the polymerization was continued for an additional 4 h at 130°C and the corresponding overpressure. The reaction mixture was subsequently cooled to 25°C. A stable aqueous polymer dispersion was obtained, which is characterized in Table 12. In addition, Table 12 shows the result of the analysis after 2 h polymerization time.

Table 12

Polymerization time (h)	Solid content (wt.%)	$\bar{d}_z$ (nm)	Glass transition temperature [°C]	$\bar{M}_w$	PDI
2	4.5	223	102	48,720	1.41
6	7.6	253	19.5//88.1	91,340	1.71

Example 12

35.55 g of N-oxyl radical former B were mixed under stirring with 82.65 g styrene, 2.96 g emulsifier solution 1 and 572.15 g water. The mixture was subsequently homogenized to an aqueous emulsion with $\bar{d}_z$ = 212 nm via use of ultrasound (Branson Sonifier II 450). The obtained aqueous emulsion was added to an agitated 3 L pressure vessel and an admission pressure of 5 bar was set in the pressure vessel by means of molecular nitrogen. The aqueous emulsion was then heated to 130°C and kept at this temperature for 3 h. 104.9 g n-butyl acrylate, 17.82 g styrene and 3.07 g emulsifier solution 1 were subsequently added to the pressure vessel and the polymerization was continued for an additional 4 h at 130°C and the corresponding overpressure. A solution of 0.45 g sodium peroxodisulfate in 15 g water was added and repolymerized for 1.5 h at 130°C and the corresponding overpressure. The reaction mixture was subsequently cooled to 25°C. A stable aqueous polymer dispersion was obtained, which is characterized in Table 13 and had a residual monomer content of < 100 wt. ppm determined by means of gas chromatography, which indicated an almost quantitative polymerization reaction. In addition, Table 13 shows the result of the analysis after 3 and 7 hours polymerization time (while the molecular weight distribution after 7 h was still monomodal, after 8.5 h it was bimodal with a first maximum at approximately 90,000 g/mol and a second maximum at approximately 600,000 g/mol).

Table 13

Polymerization time (h)	Solid content (wt.%)	$\bar{d}_z$ (nm)	Glass transition temperature [°C]	$\bar{M}_w$	PDI
3	10.3	271	97.3	51,750	1.42
7	13.9	269	16.7//87.8	86,370	1.68
8.5	18.5	265	14.3//84.6	153,820	2.72

Claims

1. Process for aqueous emulsion polymerization initiated by free radicals for producing an aqueous polymer dispersion, in which compounds having at least one ethylene-unsaturated group are emulsified by means of a dispersant in aqueous medium and radical-polymerized in the presence of a stable N-oxyl radical, characterized in that one produces an aqueous emulsion from a mixture comprising

 a) the compounds having at least one ethylene-unsaturated group, at least one free radical polymerization initiator and at least one stable N-oxyl radical,

 or

 b) the compounds having at least one ethylene-unsaturated group and at least one compound which breaks down under the action of heat to a stable N-oxyl radical and to a free radical partner which initiates the polymerization,

 whose disperse phase consists primarily of droplets having a diameter $\leq$ 500 nm, and polymerizes the aqueous emulsion by raising the temperature.

2. Aqueous polymer dispersion obtainable according to a process in accordance with Claim 1.

THIS PAGE BLANK (USPTO)